Journal für praktische Chemie

N. F. Band 156, Heft 9—12 31. Oktober 1940

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

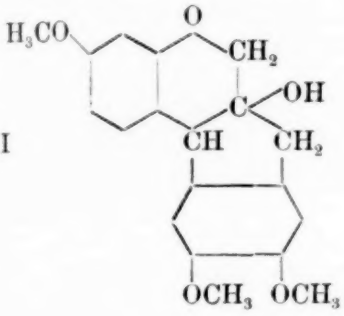
Synthese der inaktiven Brasilsäure

Von **P. Pfeiffer** und **E. Heinrich**

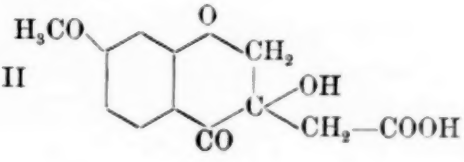
(Eingegangen am 27. Juli 1940)

Zu den oxydativen Abbauprodukten des Brasilin-methyläthers, dem nach P. Pfeiffer[1]) die Konstitutionsformel I zukommt, gehört vor allem die Brasilsäure, der ihr Entdecker

I



II



Perkin[2]) die Formel II zuerteilt. Sie ist deshalb von besonderem Interesse, weil sie das einzige Abbauprodukt des Brasilinmethyläthers ist, welches noch die für das Brasilin so charakteristische alkoholische Hydroxylgruppe enthält. Es sollte daher versucht werden, diese Säure synthetisch aufzubauen.

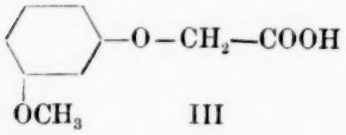
Im folgenden werden wir die Synthese der inaktiven Brasilsäure mitteilen. Da die aus dem Brasilin erhaltene Brasilsäure nach unserem Befund optisch aktiv ist, so fehlt zur vollen Lösung des Problems noch die Spaltung der inaktiven Säure in ihre aktiven Komponenten. Diese Spaltung soll durchgeführt werden, sobald es die Zeitumstände erlauben.

---

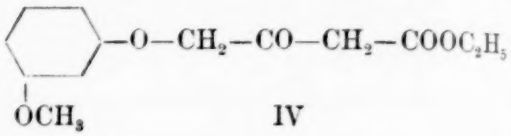
[1]) P. Pfeiffer, Chem. Z. **3**, 380, 420 (1904).

[2]) A. W. Gilbody, W. H. Perkin jun. u. J. Yates, J. chem. Soc. (London) **79**. 1400 (1901); W. H. Perkin jun., J. chem. Soc. (London) **81**, 1008 (1902).

Wir gingen bei unseren synthetischen Versuchen von der 3-Methoxy-phenoxy-essigsäure III aus, die wir durch ihr Amid, Hydrazid und Anilid näher charakterisierten. Ihr Äthylester

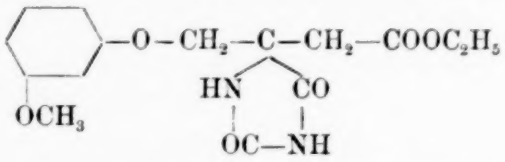


III



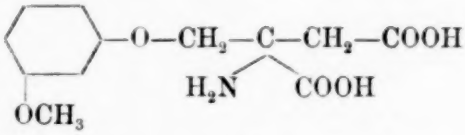
IV

gibt bei der Kondensation mit Chloressigsäureester und Zinkflittern das Acetessigesterderivat IV, das sich mit Cyankalium und Ammoncarbonat in den Hydantoinester V überführen läßt.

V 

Er bildet farblose Krystalle vom Schmp. 132°; die zugehörige freie Säure schmilzt bei 154°.

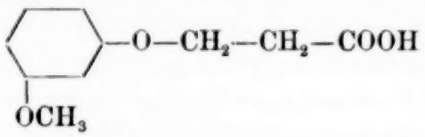
Wird nun der Hydantoinester 40 Stunden lang mit 40%-iger Natronlauge zum Sieden erhitzt, so wird der Hydantoinring gesprengt und es entsteht die Methoxy-phenoxy-homoasparaginsäure VI:

VI 

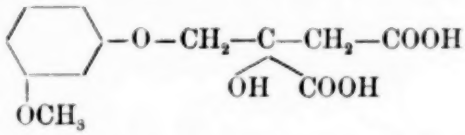
Diese Aminosäure krystallisiert in farblosen, spießartigen Nadeln, die 2 Moleküle Wasser enthalten und bei 114° schmelzen. In wasserfreiem Zustand liegt der Schmelzpunkt der Säure bei 148—149°.

Die Methoxy-phenoxy-methylasparaginsäure besitzt ein asymmetrisches Kohlenstoffatom; sie sollte sich daher aktivieren lassen. Diese Aktivierung ließ sich mit Hilfe von Strychnin leicht durchführen. Nach dem Reinigen über ihre Bleisalze bilden die aktiven Säuren farblose Sirupe, die im Exsiccator allmählich glasartig erstarren, aber nicht zur Krystallisation zu bringen waren. Die rechtsdrehende Säure zeigte einen Drehwert von $[\alpha]_{20°}^{D} = +13{,}01°$, während der Drehwert der linksdrehenden Säure bei $-11{,}88°$ lag. Die rechtsdrehende Säure war also optisch reiner.

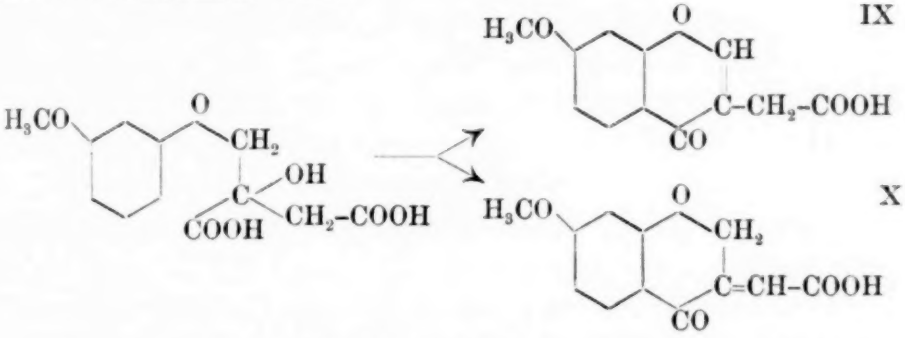
Bei einem Versuch, die Aminosäure durch Einwirkung von Aluminiumchlorid in ein Chromanonderivat überzuführen, fand Abbau zur Methoxy-phenoxy-propionsäure VII statt:

VII 

Behandelt man die Aminosäure in wäßrig-salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit, so geht sie in ganz normaler Reaktion in die Methoxy-phenoxy-citramalsäure VIII über, aus der wir

VIII 

durch Wasserabspaltung zur Brasilsäure zu kommen hofften. Als wir sie nun mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat erwärmten, entstand unter Abspaltung von zwei Molekülen Wasser eine einbasische, ungesättigte Säure $C_{12}H_{10}O_5$, der gemäß dem nachstehenden Reaktionsschema die Formel IX oder X zukommen wird:



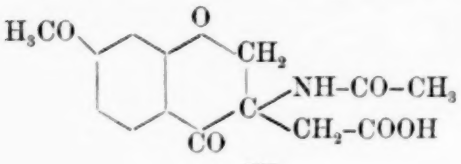
Die neue Säure bildet feine, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 136°; sie ist isomer mit der bei 196—197° schmelzenden Anhydrobrasilsäure, für die Perkin und Robinson[1]) auf Grund einer Synthese die Formel IX bewiesen haben. Für unsere Säure bleibt mithin die Formel X übrig, die aber noch durch Synthese bewiesen werden muß.

Mit Hilfe der α-Oxysäure ließ sich also unser Ziel, die Synthese der Brasilsäure, nicht erreichen, da bei dem Ring-

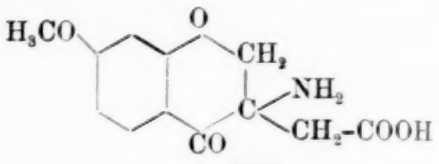
[1]) W. H. Perkin u. R. Robinson, J. chem. Soc. (London) **93**, 506, 509 (1908).

schluß zum Chromanonderivat gleichzeitig die alkoholische Hydroxylgruppe verloren geht.

Wir gingen nun dazu über, Ringschlußversuche mit der Methoxy-phenoxy-methylasparaginsäure VI durchzuführen, in der Erwartung, daß sich die Bindung der Aminogruppe als besonders stabil erweisen würde. Der erwartete Erfolg trat ein. Als die Aminosäure mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat oder mit Acetylchlorid erwärmt wurde, entstand in recht glatter Reaktion, unter gleichzeitiger Acetylierung der Aminogruppe, die cyclische, einbasische Säure XI:



XI



XII

Geht man hierbei von der inaktiven Aminosäure aus, so erhält man ein inaktives Chromanonderivat vom Schmp. 177—178°, dessen Kupfersalz derbe grünblaue Krystalle bildet. Aus der rechtsdrehenden Aminosäure entsteht mit Essigsäureanhydrid ein rechtsdrehendes Chromanonderivat vom Schmelzpunkt 172—174° und dem Drehungswert $[\alpha]^{D}_{15^\circ} = +\ 9{,}62^\circ$, aus der linksdrehenden Aminosäure ein linksdrehendes Chromanonderivat vom gleichen Schmelzpunkt und den Drehungswert $[\alpha]^{D}_{15^\circ} = -\ 9{,}56^\circ$.

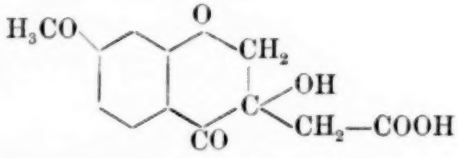
Durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure lassen sich die Methoxy-acetylamino-chromanon-essigsäuren XI in guter Ausbeute zu den Methoxy-amino-chromanon-essigsäuren XII verseifen. Die Reinigung der Aminosäuren geschieht zweckmäßig über ihre Bariumsalze.

Die aus der inaktiven Acetylaminosäure erhaltene Aminosäure stellt ein farbloses, glasiges Produkt dar, das durch Umlösen nicht krystallinisch wurde. Dagegen treten die Verseifungsprodukte der aktiven Acetylaminosäuren nach der Reinigung über die Bariumsalze sofort in krystallinischer Form auf. Sie krystallisieren in farblosen Nadeln, die 2 Moleküle Wasser enthalten und unscharf von etwa 152° ab unter langsamer Zersetzung schmelzen. Ihre Drehungswerte liegen bei $[\alpha]^{D}_{20^\circ} = +\ 6{,}51^\circ$ bzw. $[\alpha]^{D}_{20^\circ} = -6{,}29^\circ$.

Wird ein Gemisch äquivalenter Mengen der beiden aktiven Aminosäuren in wenig heißem Wasser gelöst und dann die Lösung erkalten gelassen, so krystallisiert die inaktive Aminosäure in farblosen Nadeln aus, die unscharf unter Zersetzung von 140° ab schmelzen. Sind so Krystallkeime der inaktiven Aminosäure im Laboratorium vorhanden, so bereitet die Krystallisation der glasartigen inaktiven Säure keine Schwierigkeiten mehr.

Die freie Aminosäure gibt ein komplexes Kupfersalz, das ein dunkel-olivgrünes Pulver bildet.

Behandelt man sie in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit, so geht sie in die gesuchte Oxysäure XIII, in die Brasilsäure über:

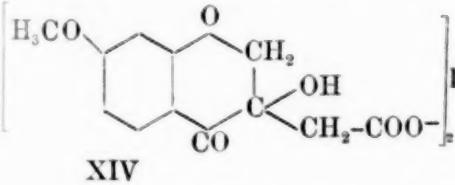
XIII 

Man reinigt die rohe Säure am besten über ihr Bariumsalz.

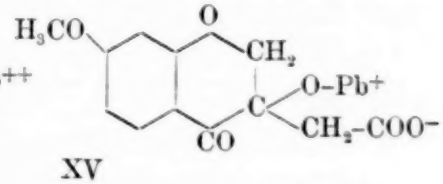
Gleichgültig ob man beim Diazotieren von der inaktiven Aminosäure ausgeht oder aber von einer der aktiven Komponenten, man erhält mit salpetriger Säure stets die inaktive Brasilsäure, so daß im letzeren Falle Razemisierung erfolgt.

Die reine Oxysäure bildet ein fast farbloses Öl, das nach mehrstündigem Erhitzen im Trockenschrank auf etwa 80—100° glasig erstarrt und dann leicht pulvrisiert werden kann. Der Schmelzpunkt des Pulvers liegt bei rund 115°. Unsere Versuche, die Säure zu krystallysieren, waren vergeblich.

Von den Salzen der inaktiven Brasilsäure wurden zwei Bleisalze, ein Kupfersalz und ein Bariumsalz analysiert. Das Bleisalz XIV bildet sich als gelbliches Pulver aus der



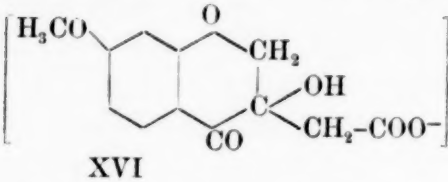
XIV



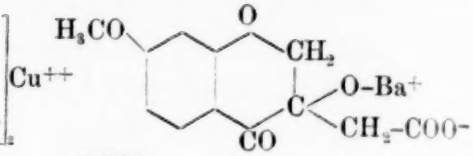
XV

Oxysäure mit Bleiacetat. Wird die Lösung dieses Salzes in wenig Pyridin mit Wasser versetzt, so fällt ein Bleisalz der Formel XV aus. Dem Kupfersalz der Säure, das ein grau-

grünes Pulver bildet, kommt die Formel XVI zu. In besonders reiner Form läßt sich das Bariumsalz der Reihe (XVII) erhalten; es bildet kleine, farblose Kryställchen und läßt sich aus heißem



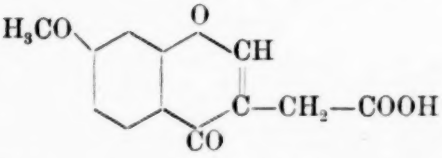
XVI



XVII

Wasser umkrystallisieren. Die gleiche „anomale" Zusammensetzung besitzt nach Gilbody, Perkin und Yates[1]) auch das Bariumsalz der durch Abbau des Trimethylbrasilins erhaltenen aktiven Brasilsäure.

Beim Diazotieren der Aminosäure XII entsteht neben der inaktiven Brasilsäure in geringer Menge auch die Perkin-Robinsonsche Anhydrobrasilinsäure XVIII vom Schmp. 196°;

XVIII 

sie konnte mit der Abbausäure, die nach den englischen Autoren bei 196—197° schmilzt, identifiziert werden. Für die Anhydrobrasilsäure liegt so eine neue Synthese vor.

Versuche

1. 3-Methoxy-phenoxy-essigsäure

Freie Säure und Äthylester. Darstellung der freien Säure nach C. Fr. Koelsch[2]). Der Äthylester der Säure entsteht in einer Ausbeute von 93% bei der Veresterung mit Alkohol und Chlorwasserstoff. Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 164—165° (12 mm).

Amid. Aus dem Ester der Säure mit eisgekühltem, wäßrigem Ammoniak. Umkrystallisieren aus Chloroform + Ligroin. Farblose Nadeln vom Schmp. 109—110°. In konz. Schwefelsäure zunächst farblos löslich; nach einigem Stehen ist die Lösungsfarbe intensiv rot.

3,452 mg Subst.: 0,227 ccm N (23°, 758 mm).

$C_9H_{11}O_3N$ Ber. N 7,73 Gef. N 7,56

[1]) A. a. O.

[2]) C. Fr. Koelsch, J. amer. chem. Soc. 53, 304 (1931).

Hydrazid. Versetzen einer Lösung von 1 g Ester in 1,5 g abs. Alkohol mit 0,6 g Hydrazinhydrat. Umkrystallisieren des Rohproduktes aus Alkohol. Farblose Krystalle vom Schmp. 106°.

2,384 mg Subst.: 0,296 ccm N (20°, 752 mm).

$C_9H_{12}O_3N_2$ Ber. N 14,29 Gef. N 14,34

Anilid. Erhitzen des Esters mit Anilin. Aus Aceton mit Ligroin umgefällt; Sternförmig gruppierte, farblose Nädelchen vom Schmp. 95°. Die zunächst farblose Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich bei längerem Stehen intensiv rot.

3,288 mg Subst.: 0,160 ccm N (23°, 761 mm)

$C_{15}H_{15}O_3N$ Ber. N 5,45 Gef. N 5,62

Isonitrosoderivat. Man verreibt 1 g der Säure mit 1,5 g Nitrosylschwefelsäure. Es entsteht so unter Gasentwicklung eine dünnflüssige, rotbraune Reaktionsmasse, die mit Wasser ein dunkel orangefarbenes Pulver gibt. Zweimal aus Aceton + Ligroin umkrystallisiert: Feine, braune Nädelchen, die bei 194° unter Zersetzung und Gasentwicklung schmelzen. Mit Eisenchlorid in wäßriger Lösung intensiv rote Farbe.

4,714 mg Subst.: 8,455 mg CO_2, 1,590 mg H_2O. — 2,420 mg Subst.: 0,154 ccm N (24°, 769 mm).

$C_5H_7O_5N$ Ber. C 48,73 H 3,56 N 7,11
Gef. „ 48,92 „ 3,77 „ 7,40

2. γ-(3-Methoxy-phenoxy)-acetessigsäure-äthylester

$H_3CO—C_6H_4—O—CH_2—CO—CH_2—COOC_2H_5$

Darstellung aus 3-Methoxy-phenoxy-essigsäureester, Chloressigsäureester und Zinkflittern nach Pfeiffer u. Hoyer[1]). Ausbeute an Rohprodukt, welches gleich weiter verarbeitet wurde, 67% d. Th.

3. 5(3-Methoxy-phenoxy-methyl)-hydantoin-5-essigsäure-äthylester

Über die Darstellung dieser Verbindung vgl. Pfeiffer u. Hoyer[1]). Besonders zweckmäßig ist folgendes Verfahren: Man gibt in einem Autoklaven zu einer Lösung von 15 g Cyankalium und 30 g Ammoncarbonat in 100 ccm Wasser 39 g rohen

[1]) P. Pfeiffer u. H. Hoyer, J. prakt. Chem. (2) 138, 72 (1933).

Methoxy-phenoxy-acetessigester, drückt 20 Atm. CO_2 auf und erhitzt 7 Stunden auf 70—80°. Nach dem Erkalten säuert man mit konz. Salzsäure an. Es scheidet sich dann ein Öl ab, das nach längerem Stehen zum Teil krystallin erstarrt. Man saugt das Reaktionsprodukt ab, wäscht die öligen Bestandteile mit Äther heraus, trocknet den Rückstand auf Ton und krystallisiert ihn aus Alkohol um. Farblose Krystalle vom Schmp. 132°. Ausbeute etwa 15 g = 28% d. Th.

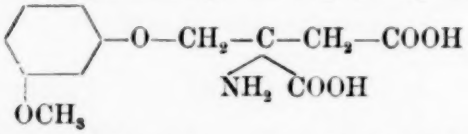
Im „offenen" Verfahren ließ sich der Hydantoinester nicht darstellen.

Zur Gewinnung der freien Säure der Reihe wird eine Lösung von 1 g Hydantoinester in 50 ccm n/10-Kalilauge 30 Min. lang zum schwachen Sieden erhitzt; beim Ansäuren scheidet sich dann ein Öl ab, das bald krystallinisch erstarrt. Aus Aceton + Ligroin umkrystallisiert: Farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 154°. Ausbeute etwa 89% d. Th. Löslich in verdünnter Natronlauge und wäßrigem Ammoniak, auch in Aceton und Alkohol, kaum löslich in Ligroin und Äther.

0,0912 g Subst.: 7,75 ccm N (24°, 753 mm).

$C_{13}H_{14}O_6N_2$ Ber. N 9,52 Gef. N 9,68

4. α-(3-Methoxy-phenoxy-methyl)-asparaginsäure[1]),



Man erhitzt eine Lösung von 5 g „Hydantoinester" in 75 ccm 40%-iger Kalilauge 40 Stunden lang in einem Silberkolben zum Sieden, säuert mit konz. Salzsäure an, dampft die Lösung zur Trockne ein, pulverisiert den gut getrockneten Rückstand und extrahiert ihn erschöpfend im Soxhlet mit abs. Alkohol. Die beim Verdunsten des Alkohols erhaltene rohe, ölige Aminosäure wird in wenig Wasser gelöst und die filtrierte Lösung stehen gelassen. Es krystallisieren dann allmählich etwa 2 g der Aminosäure als Dihydrat in recht reiner Form aus. Sollte die Krystallisation ausbleiben, was gelegentlich dann der Fall ist, wenn das Ausgangsmaterial nicht genügend rein ist, so wird die filtrierte Lösung mit einer konz. wäßrigen Lösung von

[1]) Vgl. hierzu auch P. Pfeiffer u. H. Hoyer, a. a. O.

8 g Bariumhydroxyd versetzt und die Flüssigkeit etwa 1 Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt; dann wird das auskrystallisierte Bariumsalz der Aminosäure abfiltriert, mehrfach aus heißem Wasser umkrystallisiert und in wäßriger Aufschlämmung mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt. Der Bariumsulfatniederschlag wird nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad abfiltriert und das Filtrat stark eingeengt. Nach einigem Stehen krystallisiert dann das Dihydrat der Aminosäuren in farblosen, kugelig vereinten, spießartigen Nadeln aus, die aus wenig Wasser umkrystallisiert werden.

Die Aminosäure schmilzt als Dihydrat bei 114°, in wasserfreier Form bei 148—149°; sie ist leicht löslich in verdünnten Säuren und in wäßrigen Alkalien. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist zunächst farblos, färbt sich aber bei längerem Stehen rotviolett.

Hydrat.

0,4770 g Subst. verloren beim Erhitzen 0,0546 g H_2O. — 4,487 mg Subst.: 7,770 mg CO_2, 2,48 mg H_2O.

$C_{12}H_{15}O_6N, 2H_2O$	Ber. C 47,24	H 6,23	H_2O 11,80
	Gef. „ 47,30	„ 6,18	„ 11,45

Wasserfreie Verbindung.

4,230 mg Subst.: 8,300 mg CO_2, 2,150 mg H_2O. — 4,352 mg Subst.: 0,193 ccm N (18°, 758 mm).

$C_{12}H_{15}O_6N$	Ber. C 53,53	H 5,61	N 5,21
	Gef. „ 53,51	„ 5,69	„ 5,19

Sulfat. Das Sulfat der Aminosäure, erhalten mit verd. Schwefelsäure, bildet nach dem Umkrystallisieren aus Wasser farblose Krystalle vom Schmp. 214°.

5,296 mg Subst.: 7,135 mg CO_2, 2,340 mg H_2O. — 3,089 mg Subst.: 0,085 ccm N (23°, 773 mm). — 17,709 mg Subst.: 11,120 mg $BaSO_4$.

$C_{12}H_{15}O_6N, H_2SO_4, H_2O$	Ber. C 37,41	H 4,93	N 3,64	S 8,30
	Gef. „ 36,82	„ 4,95	„ 3,31	„ 8,62

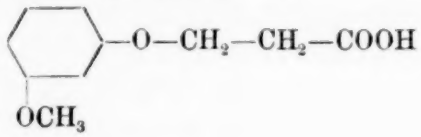
Bleisalz. Das Bleisalz der Aminosäure scheidet sich aus der wäßrigen Lösung der Aminosäure auf Zusatz einer wäßrigen Lösung von Bleiacetat als gelbliches, krystallinisches Pulver aus. Umfällen aus Pyridin mit Wasser.

3,124 mg Subst.: 2,003 mg $PbSO_4$. — 9,666 mg Subst.: 0,256 ccm N (20°, 755 mm).

$C_{12}H_{13}O_6NPb$	Ber. Pb 43,67	N 2,95	Gef. Pb 43,81	N 3,07

Aus einer Aufschlämmung des Bleisalzes in abs. Alkohol läßt sich die Aminosäure mit Hilfe von Schwefelwasserstoff wieder zurückerhalten.

Einwirkung von Aluminiumchlorid. Wird eine Lösung von 0,3 g Aminosäure in wenig Nitrobenzol mit 0,6 g Aluminiumchlorid versetzt und dann 15 Minuten lang auf dem Wasserbad erwärmt, so tritt weitgehender Abbau ein. Versetzt man das Reaktionsgemisch nach dem Erkalten mit verd. Salzsäure, äthert aus und dampft den Äther und das Nitrobenzol i. V. ab, so hinterbleibt ein krystallinisch erstarrendes Öl, das sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol nach Schmelzpunkt (81°), Mischschmelzpunkt und Löslichkeit als m-Methoxy-phenoxy-propionsäure



erwies.

Aktivierung der Aminosäure

Aus einer heißen Lösung von 3 g der inaktiven Aminosäure und 3,7 g Strychnin in 50 ccm Wasser krystallisiert beim Abkühlen das Monostrychninsalz der rechtsdrehenden Säure aus. Es wird aus 40 ccm Wasser umkrystallisiert. Farblose, kugelig vereinigte Nadeln, die an der Luft getrocknet werden. Das Salz wird bei 145° weich und schmilzt bei 153°. Ausbeute 3,2 g.

Hydrat.

4,857 mg Subst. verloren beim Erhitzen 0,525 mg H_2O.

$C_{33}H_{37}O_8N_3$, $4H_2O$ Ber. H_2O 10,67 Gef. H_2O 10,81

Wasserfreies Salz.

3,768 mg Subst.: 9,037 mg CO_2, 2,110 mg H_2O. — 3,428 mg Subst.: 0,204 ccm N (23°, 766 mm).

$C_{33}H_{37}O_8N_3$	Ber. C 65,67	H 6,14	N 6,97
	Gef. „ 65,41	„ 6,27	„ 6,92

Der Drehungswert in wäßriger Lösung (22,80 mg lufttrockne Substanz gelöst in 1 ccm Wasser) betrug $[\alpha]_{21}^{D,0} = -18{,}42°$.

Zur Darstellung der freien aktiven Säure löst man 3,2 g des Strychninsalzes in 175 ccm Wasser und gibt unter Eiskühlung 6,4 ccm n-KOH hinzu. Nach einigem Stehen filtriert man das ausgeschiedene Strychnin ab, neutralisiert das alkalische Filtrat mit 6,4 ccm n-HCl, dampft auf dem Wasserbad zur Trockne ein und extrahiert den Rückstand erschöpfend im

Soxhlet mit 200 ccm Alkohol. Beim Abdunsten des Alkohols hinterbleibt dann die rechtsdrehende Aminosäure als gelbes Öl. Nach dem Reinigen über das Bleisalz bildet die aktive Säure einen farblosen Sirup, der im Exsiccator allmählich glasartig erstarrt. Analysiert wurde eine bei Zimmertemperatur über P_2O_5 getrocknete Substanzprobe.

5,110 mg Subst.: 9,715 mg CO_2, 2,620 mg H_2O. — 3,947 mg Subst.: 0,170 ccm N (20°, 758 mm).

$C_{12}H_{15}O_6N$, $^1/_2H_2O$	Ber. C 51,80	H 5,40	N 5,04
	Gef. „ 51,85	„ 5,74	„ 5,01

0,0998 g Subst., gelöst in 10 ccm Wasser, gaben bei 20° im 1 dm-Rohr mit Natriumlicht eine Drehung von +0,13°; $[\alpha]_{20}^{D\,\circ} = +13{,}03°$.

0,1155 g Subst., gelöst in 10 ccm Wasser, gaben bei 17° im 1 dm-Rohr mit Natriumlicht eine Drehung von +0,15°; $[\alpha]_{17}^{D\,\circ} = +12{,}99°$.

Aus dem Filtrat des Strychninsalzes der (+)-Form erhält man bei obiger Aufarbeitung die linksdrehende Aminosäure, ebenfalls als glasartiges Produkt, welches über Phosphorpentoxyd getrocknet wird.

4,378 mg Subst.: 0,192 ccm N (20°, 758 mm).

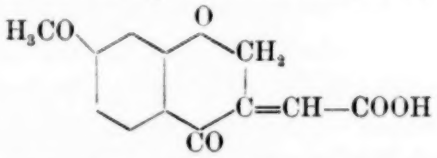
$C_{12}H_{15}O_6N$, $^1/_2H_2O$	Ber. N 5,04	Gef. N 5,10

0,0935 g Subst., gelöst in 10 ccm Wasser, gaben bei 20° im 1-dm-Rohr mit Natriumlicht eine Drehung von −0,11°; $[\alpha]_{20}^{D\,\circ} = -11{,}76°$.

0,1332 g Subst., gelöst in 10 ccm Wasser, gaben bei 17° im 1-dm-Rohr mit Natriumlicht eine Drehung von −0,16°; $[\alpha]_{17}^{D\,\circ} = -12{,}01°$.

Die linksdrehende Säure ist also etwas weniger optisch rein als die rechtsdrehende Säure.

5. Isoanhydrobrasilsäure,



Zur Darstellung der Isoanhydrobrasilsäure geht man von der γ(3-Methoxy-phenoxy)-citramalsäure aus, deren Gewinnung aus dem unter 4. beschriebenen Asparaginsäurederivat bereits von Pfeiffer und Hoyer[1]) angegeben ist.

Man versetzt 1,5 g der Methoxy-phenoxy-citramalsäure mit 30 ccm Acetylchlorid und erhitzt das Gemisch 4 Stunden lang zum Sieden. Dann dampft man das überschüssige Acetylchlorid

[1]) A. a. O. S. 75.

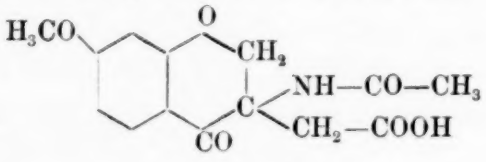
und die gebildete Essigsäure im Vakuum ab, trocknet den rotbraunen, öligen Rückstand etwa 1 Stunde im Vakuumexsiccator, kocht ihn dreimal mit je 75 ccm Schwefelkohlenstoff aus und engt die vereinigten Auszüge auf 50 ccm ein. Die Isoanhydrobrasilsäure krystallisiert dann in feinen, farblosen Nadeln aus, deren Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff bei 136° liegt. Löslich in wäßrigen Alkalien; konz. Schwefelsäure löst zunächst farblos, beim längerem Stehen wird die Lösung intensiv rot. Eine wäßrige Permanganatlösung wird entfärbt.

1,222 mg Subst.: 2,771 mg CO_2, 0,460 mg H_2O.

$C_{12}H_{10}O_5$ Ber. C 61,54 H 4,30 Gef. C 61,84 H 4,21

0,0878 g Subst. verbrauchten bei der Titration 3,9 ccm n/10-KOH.
Ber. für eine einbasische Säure 0,0210 g KOH Gef. 0,0218 g KOH

6. 7-Methoxy-3-acetylamino-chromanon-3-essigsäure,



Inaktive Säure

a) Man gibt zur Lösung von 0,5 g Methoxy-phenoxy-methyl-asparaginsäure in 10 g Essigsäureanhydrid 0,5 g wasserfreies Natriumacetat, erhitzt das Gemisch 4 Stunden lang auf dem Wasserbad und arbeitet es entweder nach 1. oder 2. auf. Nach 1. dampft man das Reaktionsgemisch im Vakuum ein und nimmt den Rückstand mit Wasser auf. Es hinterbleibt dann ein fast farbloser, fester Rückstand, der abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert wird. Ausbeute gegen 60%. Nach 2. gießt man das Reaktionsgemisch in etwa 150 ccm Wasser, worauf ein schwach gelbes Öl ausfällt, das nach wenigen Minuten erstarrt. Der Niederschlag wird abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute bis 80%. Das zweite Verfahren gibt bessere Ausbeuten und führt schneller zum Ziel.

b) Man erhitzt 1,5 g der „Asparaginsäure" 4 Stunden lang mit 60 ccm Acetylchlorid zum Sieden, dampft auf dem Wasserbad ein und behandelt den öligen Rückstand mit Wasser. Er erstarrt nach kurzer Zeit zu einem festen Produkt, das abge-

saugt, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert wird. Ausbeute etwa 1 g.

Derbe, farblose Krystalle vom Schmp. 177—178°. Leicht löslich in Natronlauge und verdünntem wäßrigem Ammoniak; löslich in Benzol, Chloroform, Alkohol und Aceton; kaum löslich in Ligroin, Äther, Wasser und verdünnten Säuren. Konz. Schwefelsäure löst zunächst farblos auf. Beim Stehen färbt sich die Lösung tiefrot.

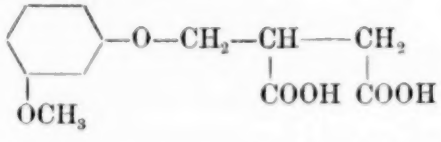
4,520, 5,034 mg Subst.: 9,465, 10,570 mg CO_2, 2,145, 2,340 mg H_2O. — 3,234, 4,614 mg Subst.: 0,137 (20°, 763 mm), 0,203 (25°, 759 mm) ccm N.

$C_{14}H_{15}O_6N$	Ber. C 57,31	H 5,16	N 4,78
	Gef. „ 57,11, 57,26	„ 5,31, 5,20	„ 4,96, 5,01

16,452 mg Subst. verbrauchten bei der Titration in wäßrigem Alkohol (25 % H_2O) mit n/10-KOH 3,226 mg KOH; ber. für eine einbasische Säure 3,109 mg.

11,131 mg Subst. verbrauchten bei der Titration 2,151 mg KOH; ber. 2,155 mg.

Wird die Methoxy-phenoxy-methyl-asparaginsäure zunächst mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erwärmt und die Lösung zur Trockne verdampft, dann der Rückstand in Schwefelkohlenstoff aufgeschlämmt, mit Aluminiumchlorid versetzt und gekocht, so erhält man ebenfalls die cyclische Acetylaminosäure. Als Nebenprodukt tritt dann eine aus Alkohol + Ligroin in schönen, farblosen Krystallen krystallisierende Säure auf, die bei 184° schmilzt. Löslich in wäßrigen Alkalien, unlöslich in wäßrigen Säuren. Eine wäßrige Lösung von Kaliumpermanganat wird nicht entfärbt. Konz. Schwefelsäure löst zunächst farblos auf. Nach einigem Stehen wird die Lösung braunschwarz. Es liegt die bisher noch unbekannte Methoxy-phenoxy-methyl-bernsteinsäure der Formel:



vor.

Aluminiumchlorid hat also eine hydrierende Desaminierung hervorgerufen.

3,432, 5,180 mg Subst.: 7,170, 10,740 mg CO_2, 1,730, 2,650 mg H_2O.

$C_{12}H_{14}O_6$	Ber. C 56,69	H 5,56
	Gef. „ 56,98 56,54	„ 5,64 5,72

0,0123 g Subst., gelöst in 0,1502 g Campher, gaben eine Gefrierpunktsdepression von 12,6°.

Ber. Mol.-Gew. 254 Gef. Mol.-Gew. 260

Kupfersalz der inaktiven Säure. Man versetzt eine alkoholische Lösung von 0,2 g der Säure mit einer wäßrigen Lösung von 0,16 g Kupferacetat. Beim Verdunsten der Lösung scheidet sich das Kupfersalz in kurzen, derben, grünblauen Krystallen aus. Umkrystallisieren aus Alkohol + Benzol. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Pyridin.

9,440 mg Subst.: 0,371 ccm N (24°, 769 mm).

$(C_{14}H_{14}O_6N)_2Cu$ Ber. N 4,32 Gef. N 4,57

Aktive Säuren

Man erhitzt ein Gemisch von 2 g der rechtsdrehenden Methoxy-phenoxy-methylasparaginsäure, 6 g wasserfreiem Natriumacetat und 40 ccm Acetylchlorid 5 Stunden lang zum Sieden. Dann dampft man im Vakuum zur Trockne ein und behandelt den öligen Rückstand nach dem Erkalten mit Wasser. Nach kurzem Stehen erstarrt das Öl zu einer festen Masse, die nach dem Absaugen und Trocknen aus Alkohol umkrystallisiert wird. Farblose, kugelig vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkt 172—174°. Ausbeute 1,8 g

3,335 mg Subst.: 7,025 mg CO_2, 1,563 mg H_2O. — 3,879 mg Subst.: 0,165 ccm N (23°, 762 mm).

$C_{14}H_{15}O_6N$	Ber. C 57,34	H 5,12	N 4,78
	Gef. „ 57,45	„ 5,24	„ 4,92

Eine Lösung von 0,1663 g Subst. in 10 ccm abs. Alkohol zeigte bei 15° im 1-dm-Rohr mit Natriumlicht eine Drehung von + 0,16°; $[\alpha]_{15°}^{D} = + 9{,}62°$.

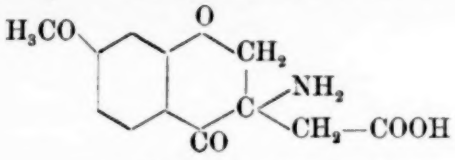
Ausgehend von der linksdrehenden Asparaginsäure läßt sich auf gleiche Weise die linksdrehende Methoxy-acetylamino-chromanon-essigsäure erhalten. Farblose Nadeln vom Schmp. 172—174°.

4,158 mg Subst.: 0,177 ccm N (24°, 761 mm).

$C_{14}H_{15}O_6N$ Ber. N 4,78 Gef. N 4,90

Eine Lösung von 0,1883 g Subst. in 10 ccm abs. Alkohol zeigte bei 15° im 1-dm-Rohr mit Natriumlicht eine Drehung von − 0,18°; $[\alpha]_{15°}^{D} = -9{,}56°$.

7. 7-Methoxy-3-amino-chromanon-3-essigsäure



Inaktive Säure

Man schlämmt 0,6 g 7-Methoxy-3-acetylamino-chromanon-3-essigsäure in 8 ccm 2n-Salzsäure auf und erhitzt das Gemisch 4 Stunden zum Sieden. Nach dem Erkalten gibt man eine konz. wäßrige Lösung von 2,7 g Bariumhydroxyd hinzu, worauf sich das Bariumsalz der Aminosäure in Form von sternförmig gruppierten, farblosen Nädelchen ausscheidet. Man erwärmt das Ganze etwa 1 Stunde auf dem Wasserbad, filtriert das Bariumsalz ab und krystallisiert es aus viel siedendem Wasser um. Zur Analyse Trocknen i. V. im siedendem Xylol.

3,218, 2,188 mg Subst.: 0,130 (24°, 759 mm), 0,082 (23°, 759 mm) ccm N. — 3,388, 4,027 mg Subst.: 1,247, 1,486 mg $BaSO_4$.

$(C_{12}H_{12}O_5N)_2Ba$	Ber. N 4,70	Ba 21,55
	Gef. „ 4,64, 4,32	„ 21,66, 21,71

Zur Überführung in die freie Aminosäure versetzt man das Bariumsalz mit der berechneten Menge n/10-H_2SO_4 und erhitzt die Aufschlämmung $^1/_2$ Stunde zum schwachen Sieden. Dann wird abfiltriert und das Filtrat zur Trockne verdampft. Die Aminosäure hinterbleibt als ein farbloses, glasiges Produkt, das leicht gepulvert werden kann. Sie ist spielend leicht löslich in verdünnter Salzsäure und in verdünnter Natronlauge. Die zunächst farblose Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich nach längerem Stehen schwach rot.

4,787 mg Subst.: 9,975 mg CO_2, 2,350 mg H_2O. — 6,238 mg Subst.: 0,290 ccm N (17°, 762 mm).

$C_{12}H_{13}O_5N$	Ber. C 57,37	H 5,21	N 5,58
	Gef. „ 56,83	„ 5,49	„ 5,49

In krystallisierter Form kann man die Aminosäure dadurch erhalten, daß man gleichmolekulare Mengen der rechtsdrehenden und der linksdrehenden Form der Säure (vgl. weiter unten) in wenig heißem Wasser löst und die Lösung abkühlen läßt. Die inaktive Aminosäure krystallisiert dann in farblosen Nadeln aus. Der Schmelzpunkt ist unscharf; die Säure beginnt von etwa 140° ab unter Zersetzung zu schmelzen. Hat man einmal

Krystalle der inaktiven Säure zur Verfügung, so bereitet es keine Schwierigkeiten, sie direkt krystallisiert zu erhalten.

Titration der krystallisierten Säure

0,0529 g Subst. verbrauchten bei der Neutralisation 2,2 ccm n/10-KOH.

Ber. für eine einbasische Säure 0,0118 g KOH, Gef. 0,0123 g KOH

Kupfersalz. Das auf die übliche Weise mit Kupferacetat dargestellte Kupfersalz bildet nach dem Lösen in Pyridin und Wiederausfällen mit Alkohol oder Wasser ein dunkelolivgrünes Pulver.

16,920 mg Subst.: 0,749 ccm N (24°, 759 mm).

$(C_{12}H_{12}O_5N)_2Cu$ Ber. N 4,96 Gef. N 5,08.

Aktive Säuren

Zur Darstellung der rechtsdrehenden Säure schlämmt man 0,6 g der rechtsdrehenden Methoxy-acetylamino-chromanon-essigsäure in 16 ccm n-HCl auf, erhitzt $1^1/_2$ Stunden zum Sieden und versetzt die klare Lösung in der Wärme mit einer wäßrigen Lösung von 5,4 g Bariumhydroxyd. Es fällt dann sofort das Bariumsalz der rechtsdrehenden Aminosäure in krystallisierter Form aus. Zur Analyse Umkrystallisieren aus viel Wasser. Ausbeute 0,65 g.

Hydrat.

0,2663 g Subst. verloren beim Erhitzen 0,0690 g H_2O.

$(C_{12}H_{12}O_5N)_2Ba, H_2O$ Ber. H_2O 2,75 Gef. H_2O 2,59

Wasserfreies Salz.

0,0836 g Subst.: 0,0307 g $BaSO_4$.

$(C_{12}H_{12}O_5N)_2Ba$ Ber. Ba 21,55 Gef. Ba 21,61

Zur Überführung in die freie Säure versetzt man das Bariumsalz in wäßriger Aufschlämmung mit der berechneten Menge Schwefelsäure. Beim Einengen des Filtrats des Bariumsulfat-Niederschlags scheidet sich die rechtsdrehende Säure in farblosen Nadeln aus. Sie wird aus wenig Wasser umkrystallisiert. Schmelzpunkt unscharf; von etwa 152° ab langsame Zersetzung. Ausbeute 0,4 g aus 0,6 g aktiver Acetylaminosäure.

Hydrat.

0,2161 g Subst. verloren beim Erwärmen 0,0275 g H_2O.

$C_{12}H_{13}O_5N, 2H_2O$ Ber. H_2O 12,54 Gef. H_2O 12,72.

Wasserfreie Substanz.

4,282 mg Subst.: 8,998 mg CO_2, 2,037 mg H_2O. — 4,362 mg Subst.: 0,202 (20°, 754 mm) ccm N.

$C_{12}H_{13}O_5N$	Ber. C 57,37	H 5,21	N 5,58
	Gef. „ 57,31	„ 5,32	„ 5,32

0,1689 g Subst. gaben in 10 ccm Wasser, bei 20° im 1-dm-Rohr mit Natriumlicht eine Drehung von + 0,11°; $[\alpha]_{20}^{D,0} = + 6{,}51°$.

Nach dem gleichen Verfahren erhält man, ausgehend von der linksdrehenden Acetylaminosäure, die linksdrehende freie Aminosäure.

3,458 mg getrocknete Subst.: 0,166 ccm N (20°, 764 mm).

$C_{12}H_{13}O_5N$ Ber. N 5,58 Gef. N 5,62

0,1750 g Subst., gelöst in 10 ccm Wasser, gaben bei 20° im 1-dcm Rohr mit Natriumlicht eine Drehung von − 0,11°; $[\alpha]_{20}^{D,0} = - 6{,}29°$.

8. 7-Methoxy-3-oxy-chromanon-3-essigsäure (inaktive Brasilsäure)

a) *Darstellung aus der inaktiven Acetylaminosäure*

Man erhitzt 0,5 g Methoxy-acetylamino-chromanon-essigsäure in 8 ccm 2n-HCl zum Sieden, läßt erkalten und gibt unter Eiskühlung und Umschütteln langsam eine konz. wäßrige Lösung von 0,15 g Natriumnitrit hinzu. Es fällt dann die Methoxy-oxy-chromanon-essigsäure als bräunliches Öl aus; nach einigem Stehen setzt sich außerdem ein gelbliches, festes Produkt ab, das stickstoffhaltig ist. Man versetzt das Reaktionsgemisch mit wenig Äther, um die Oxysäure in Lösung zu bringen, filtriert von dem gelben Produkt ab, gibt noch mehr Äther hinzu, hebt die ätherische Schicht ab und verdampft den Äther. Die rohe Oxysäure bleibt so als bräunliches Öl zurück.

Kupfersalz. Man versetzt die Lösung der rohen Säure in verdünntem Alkohol mit einer konz. wäßrigen Lösung von Kupferacetat. Das Kupfersalz scheidet sich dann als ein graugrünes Pulver ab. Gut löslich in Pyridin, schwer löslich in Wasser, Äther und Alkohol. Reinigen durch mehrmaliges Digerieren mit Wasser und Alkohol. Die Substanz ist stickstofffrei.

9,858 mg Subst.: 1,445 mg CuO.

$(C_{12}H_{11}O_6)_2Cu$ Ber. Cu 11,24 Gef. Cu 11,71

Bleisalze. Aus der Lösung der rohen Säure in verdünntem Alkohol erhält man mit einer konz. wäßrigen Lösung von Bleiacetat das normale Bleisalz der Säure als ein schwach gelbliches Pulver, das mehrmals mit Alkohol und Wasser digeriert, mit Äther gewaschen und bei 120° getrocknet wird. Es hat die Zusammensetzung $(C_{12}H_{11}O_6)_2Pb$.

9,904 mg Subst.: 4,263 mg $PbSO_4$.

Ber. Pb 29,20 Gef. Pb 29,41

Versetzt man eine ätherische Lösung der rohen Säure mit einer konz. wäßrigen Lösung von Bleiacetat, löst das abgeschiedene und getrocknete Bleisalz in wenig Pyridin und fällt mit Wasser, so scheidet sich ein Bleisalz (gelbliches Pulver) von der anomalen Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_6Pb$ aus. Trocknen bei 120°.

3,092, 4,734 mg Subst.: 2,057, 3,153 mg $PbSO_4$.

Ber. Pb 45,32 Gef. Pb 45,45, 45,51

Reine Oxysäure

Man schlämmt 150 mg des normalen Bleisalzes der Oxysäure, erhalten aus der Rohsäure, in Methylalkohol auf, erhitzt zum Sieden und leitet in das heiße Gemisch bis zum Erkalten Schwefelwasserstoff ein. Man filtriert den Niederschlag ab, behandelt die Bleisulfidrückstände noch zweimal mit Methylalkohol und Schwefelwasserstoff und dampft die vereinigten Filtrate i. V. bei gewöhnlicher Temperatur ein. Es hinterbleibt so die reine Oxysäure als schwach gelbliches Öl, das nach mehrstündigem Verweilen im Trockenschrank glasig erstarrt und dann leicht pulvrisiert werden kann. Ausbeute etwa 100 mg. Schmelzpunkt des glasigen Produktes etwa 115°. Alle Versuche, die Säure zur Krystallisation zu bringen, waren vergeblich. Leicht löslich in wäßrigen Alkalien, relativ schwer löslich in Wasser.

3,540 mg Subst.: 7,355 mg CO_2, 1,600 mg H_2O.

$C_{12}H_{12}O_6$ Ber. C 57,14 H 4,79 Gef. C 56,67 H 5,06

b) *Darstellung aus den aktiven Aminosäuren*

Man versetzt eine Lösung von 0,3 g der rechtsdrehenden Methoxy-amino-chromanon-essigsäure in 6 ccm 2 n-HCl unter Eiskühlung langsam mit einer konz. wäßrigen Lösung von 0,1 g Natriumnitrit. Beim Stehen über Nacht scheidet sich ein öliges Produkt ab, das mit schwach gelb gefärbten Krystallen durchsetzt ist. Man nimmt das Öl mit Äther auf und filtriert die krystallinische Substanz, die in Äther schwer löslich ist, ab.

Durch mehrmaliges Umkrystallisieren der krystallinen Substanz aus wenig Wasser unter Zusatz von etwas Tier-

kohle erhält man sie in Form nahezu farbloser Krystalle, die stickstofffrei sind und bei 196° schmelzen. In diesen Krystallen liegt die Perkinsche Anhydrobrasilsäure $C_{12}H_{10}O_5$ [1]) vor, deren Schmelzpunkt zu 196—197° angegeben wird. Ein Mischschmelzpunkt unserer Säure mit der synthetisch dargestellten Anhydrobrasilsäure zeigte keine Depression. Auch löste sich unsere Säure, wie die Anhydrobrasilsäure, in konz. Schwefelsäure farblos mit schwach bläulicher Fluorescenz.

Beim Verdunsten der obigen ätherischen Lösung bleibt die Oxysäure als Öl zurück. Krystallisationsversuche waren wiederum vergeblich. Man reinigt die rohe Säure über ihr Bariumsalz, indem man sie in der Siedehitze in wenig Wasser löst und zur Lösung die berechnete Menge Barytlauge gibt. Das Bariumsalz fällt sofort krystallin aus. Es wird abfiltriert, 2-mal aus Wasser umkrystallisiert und zur Analyse bei 100° i. V. getrocknet.

4,157 mg Subst.: 2,503 mg $BaSO_4$.

$C_{12}H_{10}O_6Ba$ Ber. Ba 35,40 Gef. Ba 35,44

Zur Überführung in die freie Oxysäure zersetzt man das Bariumsalz mit verd. Salzsäure und äthert das Reaktionsgemisch aus. Beim Verdunsten des Äthers hinterbleibt dann die reine Oxysäure als farbloses Öl, das nicht krystallisiert. Die Drehung der Oxysäure ist innerhalb der Versuchsfehler gleich Null. Es hat also bei dem Ersatz der NH_2-Gruppe durch Hydroxyl Racemisierung stattgefunden.

Ganz entsprechend läßt sich auch die linksdrehende Aminosäure in die Oxysäure überführen. Nebenprodukt ist wiederum die Anhydrobrasilsäure vom Schmp. 196°. Das aus der rohen Oxysäure erhaltene krystalline, farblose Bariumsalz gab folgenden gut stimmenden Analysenwert:

3,458 mg Subst., getr. bei 100° i. V.: 2,088 mg $BaSO_4$.

$C_{12}H_{10}O_6Ba$ Ber. Ba 35,40 Gef. Ba 35,54

Wird das Bariumsalz mit Salzsäure zerlegt, so bildet sich die freie Oxysäure als farbloses Öl, dessen optische Aktivität innerhalb der Versuchsfehler gleich Null ist.

[1]) Vgl. Perkin u. Robinson, a. a. O.

Mitteilung aus der Chemischen Abteilung des Forschungsinstituts für Chemotherapie zu Frankfurt a. M.

Die Darstellung höherer Alkylrhodanide

(Nachtrag)

Von **Th. Wagner-Jauregg, H. Arnold** und **H. Hippchen**

(Eingegangen am 6. September 1940)

Das durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Cinnamylbromid mit Natriumrhodanid erhaltene und in obiger Arbeit[1]) als Cinnamylrhodanid bezeichnete Produkt ist offenbar nicht dieses, sondern das isomere Cinnamylsenföl, $C_6H_5.CH{:}CH.CH_2.NCS$. Das Cinnamylrhodanid entsteht durch Umsatz von Cinnamylbromid mit KSCN in der Kälte und lagert sich schon beim Kochen i. V. (162°/12 mm) in das Senföl um[2]). Der daraus durch Erhitzen mit 1 Mol Cinnamylbromid in wäßrigem Alkohol gebildete Körper vom Schmp. 111 bis 112° ist wahrscheinlich der Cinnamyl-thiocarbamidsäure-cinnamylester:

[1]) Wagner-Jauregg, Arnold u. Hippchen, J. prakt. Chem. [2] **155**, 216 (1940).

[2]) E. Bergmann, J. chem. Soc. (London) **1935**, 1361.

Mitteilung aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Br.

Über makromolekulare Verbindungen

255. Mitteilung[1]: Über das Cellulosexanthogenat

Von **H. Staudinger** und **F. Zapf**[2]

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 27. Juli 1940)

I. Micellarer oder makromolekularer Bau der Cellulosexanthogenate

Über das Cellulosexanthogenat und die Natur seiner viscosen Lösungen findet man trotz seiner technischen Bedeutung in der Literatur keine einheitliche Auffassung. Die einen Autoren nehmen entsprechend der Meyer-Markschen Micellartheorie an[3], daß bei der Xanthogenierung der festen Cellulose die Cellulosemicellen, also die Cellulosekrystallite, die Bündel von Hauptvalenzketten darstellen, nur an der Oberfläche xanthogeniert werden, während im Innern der Micellen noch unveränderte Cellulose vorhanden ist. Th. Lieser[4], der diese Micellartheorie verficht, stützt seine Auffassung durch die Beobachtung, daß nach der Ersetzung der Xanthogenatgruppen durch Methoxylgruppen und nach der Acetolyse der Methyläther etwa 50% Cellobioseacetat erhalten wird[5]. Letzteres soll aus Hauptvalenzketten der Cellulose entstanden

[1]) 254. Mitteilung: Techn. Mitt. des Hauses der Technik **33**, Septemberheft 1940; zugleich 63. Mitteilung über Cellulose, vgl. Cellulosechemie **18**, 25 (1940).

[2]) Diss. F. Zapf, Freiburg i. Br. 1940, D 25.

[3]) Meyer u. Mark, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 593 (1928).

[4]) Th. Lieser, Liebigs Ann. Chem. **483**, 132 (1930); **511**, 128 (1934); **522**, 56 (1936).

[5]) Th. Lieser, Liebigs Ann. Chem. **470**, 104 (1929); **483**, 135 (1930); Monomethylcelluloseacetat und Dimethylcelluloseacetat wurden nicht gefunden.

sein, die im Innern der Micellen gelagert sind. Diese Auffassung stützt W. Schramek[1]) durch die weitere Feststellung, daß eine xanthogenierte Faser noch das Röntgendiagramm der Natroncellulose liefert; denn das Röntgendiagramm müßte sich nach seiner Auffassung ändern, wenn in den Krystalliten die Celluloseketten gleichmäßig xanthogeniert wären. Die Kolloidteilchen in den Lösungen des Xanthogenates besitzen nach diesen Autoren einen micellaren Bau, der durch folgende Abb. 1 schematisch veranschaulicht werden kann.

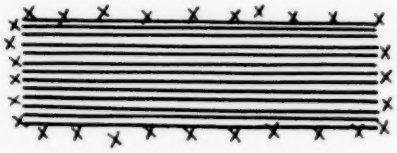


Abb. 1
Schematische Darstellung einer xanthogenierten Cellulosemicelle.
X = Xanthogenatgruppen

Andererseits wurde bewiesen, daß die Kolloidteilchen in verd. Lösungen der Cellulosexanthogenate Makromoleküle sind, und zwar dadurch, daß eine Reihe von polymerhomologen Cellulosexanthogenaten in polymeranaloge Cellulosen umgewandelt wurden[2]). Die Xanthogenierung der Cellulosekrystallite erfolgt also ähnlich wie z. B. die Alkylierung, nämlich derart, daß sämtliche Cellulosemoleküle annähernd gleichmäßig in Reaktion treten. Bei der gewöhnlichen Xanthogenierung wird

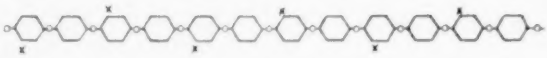
Abb. 2a 

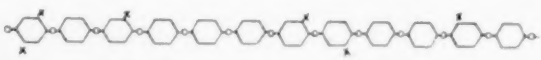
Abb. 2b 

Abb. 2a Regelmäßig und Abb. 2b unregelmäßig substituiertes Cellulosexanthogenat.
Schemat. Formeln des Cellulosexanthogenats. X = Xanthogenatgruppen

dabei pro 2 Glucosereste ungefähr eine Xanthogenatgruppe substituiert. Diese Xanthogenierung erfolgt voraussichtlich nicht derart, daß genau jeder zweite Glucoserest eine Xanthogenatgruppe trägt (vgl. Abb. 2a), sondern die Xanthogenatgruppen werden nicht ganz gleichmäßig in der Cellulosekette verteilt sein, so daß möglicherweise sogar ein Glucoserest mehrere Xanthogenatgruppen trägt, dafür andere Glucosereste unxanthogeniert bleiben, wie die Abb. 2b wiedergibt.

[1]) W. Schramek u. F. Küttner, Kolloid-Beih. 42, 331 (1935).
[2]) H. Staudinger u. G. Daumiller, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1995 (19)38.

Durch eine solche unregelmäßige Anordnung der Xanthogenatgruppen in den Fadenmolekülen könnte die Liesersche Beobachtung eine Erklärung finden, daß bei der acetolytischen Spaltung der aus den Cellulosexanthogenaten entstandenen Methyläther Cellobioseacetat erhalten wird[1]).

Aus Baumwolle hergestellte Faserxanthogenate verhalten sich bei der Quellung ähnlich wie die native Baumwolle, wie

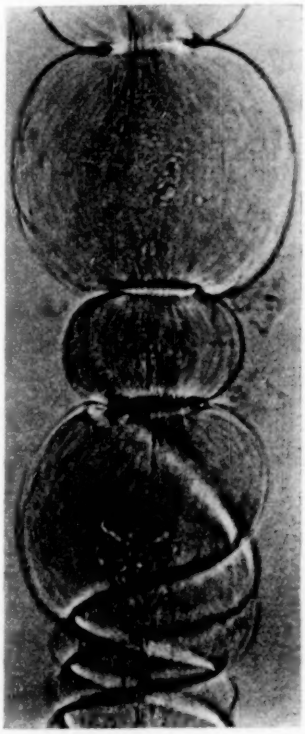


Abb. 3a. Baumwolle. Quellung in Schweizer-Lösung. Vergr. 380-mal

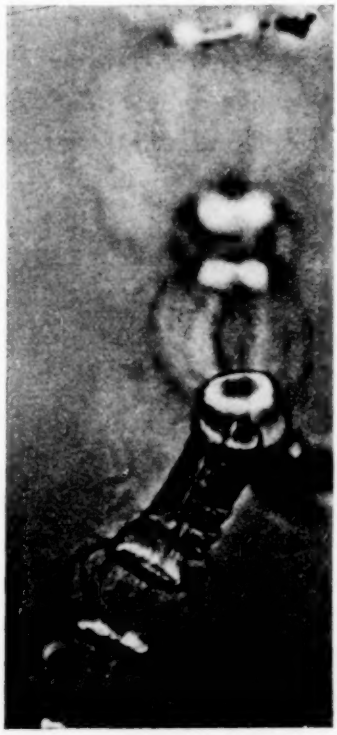


Abb. 3b. Baumwollexanthogenat. Quellung in Wasser. Vergr. 350-mal

die mikroskopische Untersuchung zeigt[2]); z. B. zeigen sie Kugelquellung beim Behandeln mit Wasser, also dieselben Erscheinungen, die die Baumwolle beim Behandeln mit Schweizers Reagens aufweist. Die Kugelquellung von Baumwollxanthogenat in Wasser und von Baumwolle in Schweizers Reagens wird durch Abb. 3b und 3a wiedergegeben.

[1]) Ob und wie weit eine Entmethylierung dabei erfolgt, muß noch untersucht werden.

[2]) Untersuchungen von M. Staudinger.

Durch frühere Versuche wurde nachgewiesen, daß beim Lösen der Baumwolle in Schweizers Reagens nicht etwa die Micellen nur an der Oberfläche verkupfert werden[1]), sondern die Cellulose löst sich dabei makromolekular, und die Verkupferung erstreckt sich über das ganze Fadenmolekül. Deshalb ist auch beim Cellulosexanthogenat ein entsprechendes Verhalten zu erwarten, und die Cellulosexanthogenate werden nicht micellar, sondern makromolekular gelöst. Dabei existiert nicht ein Cellulosexanthogenat, sondern eine polymerhomologe Reihe derselben; weiter können die Fadenmoleküle verschiedener Länge mehr oder weniger stark xanthogeniert sein. So ist ein sehr mannigfaltiges Verhalten bei den Cellulosexanthogenatlösungen zu erwarten; denn die kolloiden Eigenschaften derselben werden nicht nur von der Länge der Fadenmoleküle abhängen, sondern auch mit dem Xanthogenierungsgrad variieren, und endlich wird ihre spezifische Viscosität wie die der Lösungen von allen heteropolaren Molekülkolloiden durch Elektrolytzusatz stark beeinflußt.

Für die Technik ist es von großer Bedeutung, einen klaren Entscheid zu erhalten[2]), ob die eine oder die andere Auffassung über den Bau der Cellulosexanthogenate zutreffend ist. Sollten diese einen micellaren Bau besitzen, so würden die Micellen der Cellulose durch eine Xanthogenierung an der Oberfläche in Lösung gebracht werden; bei der Entxanthogenierung würden die zurückgebildeten Micellen den Faden aufbauen. Um einen Faden mit ähnlich guter Festigkeit wie die der Naturfaser zu erhalten, wäre es dann wohl gegeben, die Micellen der Cellulose möglichst zu schonen, um sie unverändert aus dem Verband der Naturfaser oder des Zellstoffes herauszulösen und wieder abzuscheiden.

Bei der anderen Auffassung hängt die Festigkeit der Faser von der Größe und der Anordnung der Makromoleküle in der Kunstfaser ab. Ist dies zutreffend, so wird man also dafür Sorge tragen müssen, daß die Fadenmoleküle der Lösungen möglichst wenig abgebaut werden, und daß ihre Anordnung in dem Faden eine möglichst günstige ist. Durch die folgenden

[1]) Entsprechend der Auffassung von Th. Lieser, Liebigs Ann. Chem. **528**, 276 (1937); **532**, 94 (1937).

[2]) Vgl. die Arbeit von O. Kratky, „Micellarer Aufbau der Cellulose und ihrer Derivate", Z. angew. Chem. **53**, 153 (1940).

Untersuchungen wurde bestätigt, daß die makromolekulare Auffassung über den Bau der Cellulosexanthogenate zutreffend ist. Dies gilt allerdings nur für ihre verdünnten Lösungen. Ob in den konzentrierten, 7—10%-igen Spinnlösungen neben solvatisierten, d. h. gelösten, Fadenmolekülen auch noch Pakete von Fadenmolekülen vorhanden sind, die unvollkommen solvatisiert, also nicht vollständig gelöst sind, läßt sich auf Grund der nachstehenden Untersuchungen noch nicht entscheiden[1]).

II. Über die Darstellung der Cellulosexanthogenate

Zur Darstellung von Cellulosexanthogenaten wurden Linters[2]), Baumwolle oder Ramie[3]) mit ungefähr der 30-fachen Gewichtsmenge 18%-iger reiner Natronlauge 2 Stunden stehen gelassen und dann auf das $3\frac{1}{2}$-fache des Cellulosegewichtes abgepreßt. Die erhaltene Alkalicellulose wurde rasch zerfasert und mit ungefähr der gleichen Gewichtsmenge Schwefelkohlenstoff (auf Cellulose berechnet) bei Zimmertemperatur geschüttelt. Bei der Darstellung schwach xanthogenierter Produkte betrug die Xanthogenierungsdauer 3—4 Stunden, bei der von stark xanthogenierten 10—12 Stunden. Um Xanthogenate von verschiedenem Polymerisationsgrad zu erhalten, wurden einmal durch Bleichen mehr oder weniger stark abgebaute Linters benutzt, weiter wurde die Alkalicellulose durch Stehen an der Luft mehr oder weniger autoxydativ abgebaut[4]). Zur Darstellung von Xanthogenaten mit einem Durchschnittspolymerisationsgrad von über 800 wurde gereinigte Baumwolle vom Durchschnittspolymerisationsgrad 2800 oder gereinigte Ramie vom Durchschnittspolymerisationsgrad 2500 verwandt; ferner wurde in Stickstoffatmosphäre gearbeitet, um einen autoxydativen Abbau der Cellulose zu vermeiden[5]). Ob man die Cellulosen in poly-

[1]) Vgl. dazu G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. A, **184**, 1 (1939).

[2]) Für die entgegenkommende Überlassung des Materials danken wir der Direktion der Temming A.-G., Glückstadt, verbindlichst.

[3]) Für die freundliche Überlassung des Materials danken wir der Direktion der Deutschen Ramie-Gesellschaft, Emmendingen, bestens.

[4]) Über den Abbau der Cellulose bei der „Vorreife" vgl. H. Staudinger u. J. Jurisch, Zellstoff u. Papier **18**, 690 (1938).

[5]) Nach unseren Erfahrungen läßt sich Ramie leichter xanthogenieren als Baumwolle. Ein Ramiexanthogenat löst sich vollständig in Wasser auf, während ein Baumwollxanthogenat häufig noch einige unlösliche Fäserchen enthält.

meranaloge Xanthogenate überführen kann, wurde nicht weiter untersucht.

Die erhaltenen Xanthogenate sind je nach der Xanthogenierungsdauer orange bis rotbraun gefärbt. Die stark abgebauten Produkte von einem Durchschnittspolymerisationsgrad von 300—600 sind kautschukartig, während die höherpolymeren Produkte Faserstruktur aufweisen.

Zur Reinigung wurden die rohen Produkte mit Äthylalkohol mehrmals ausgewaschen[1]), dann wurde der Alkohol durch Äther verdrängt, und die Xanthogenate wurden im Hochvakuum getrocknet. Die gereinigten Xanthogenate sind schwach gelb. Sie müssen im Hochvakuum aufbewahrt werden, da sie beim Stehen an der Luft durch Kohlensäureeinwirkung rasch zersetzt und unlöslich werden.

Schon nach früheren Erfahrungen[2]) enthalten die Xanthogenate mehr Natrium gebunden als sich für die Xanthogenatgruppen berechnet. Dieser Überschuß von Natriumhydroxyd muß chemisch gebunden sein, denn er läßt sich durch mehrfaches Auswaschen nicht entfernen. Wir stellten aus Cellulosen von verschiedenstem Durchschnittspolymerisationsgrad Xanthogenate her, mit dem Resultat, daß diese ungefähr nach gleicher Reinigung die gleiche Zusammensetzung besitzen (vgl. Tab. 1).

Schließlich stellten wir durch unterschiedliche Xanthogenierungsdauer Produkte von annähernd gleichem Durchschnittspolymerisationsgrad mit verschiedenem Xanthogenatgehalt her, und zwar solche, die pro 2 Glucosereste etwa 1 Xanthogenatgruppe enthalten, bis zu solchen, in denen pro Glucoserest 1 Xanthogenatgruppe substituiert ist. Bei allen diesen Produkten ist der Natriumgehalt wesentlich größer als für reine Xanthogenate. Es ist noch etwa $^1/_2$ Natriumhydroxyd auch in diesen Xanthogenaten pro Xanthogenatgruppe gebunden (vgl. Tab. 2).

---

[1]) Nach H. Staudinger u. G. Daumiller ist der Äthylalkohol günstiger als der Methylalkohol; vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1995 (1938).

[2]) E. Heuser u. M. Schuster, Cellulosechemie **7**, 17 (1926); Th. Lieser, Liebigs Ann. Chem. **464**, 43 (1928); Rassow u. Aehnelt, Cellulosechemie **10**, 169 (1929); H. Fink, Stahn u. Matthes, Z. angew. Chem. **47**, 602 (1934).

Tabelle 1

Analysenwerte[1]) von Cellulosexanthogenaten von etwa gleichem Xanthogenatgehalt und verschiedenem Durchschnittspolymerisationsgrad

Präparat Nr.	DP	S %	Na %	Na-Gehalt aus S-Gehalt berechnet für Cell–O–CS_2Na	Cell–O–CS_2Na, $^1/_2$ NaOH	Cell–O–CS_2Na, NaOH
1	340	20,3	10,7	7,3	10,9	14,6
2	425	19,9	11,2	7,2	10,7	14,3
3	670	18,0	11,9	6,5	9,7	12,9
4	860	19,1	12,7	6,9	10,3	13,7
5	890	22,2	10,0	8,0	12,0	15,9
6	1080	21,3	11,1	7,7	11,5	15,3
7	1250	20,4	12,3	7,4	11,0	14,6
8	1330	21,5	13,1	7,8	11,6	15,4
Berechnet für $C_6H_9O_5CS_2Na$, $^1/_2$NaOH					S 22,8	Na 12,3 %

Tabelle 2

Analysenwerte von Cellulosexanthogenaten von etwa gleichem Durchschnittspolymerisationsgrad und verschiedenem Xanthogenatgehalt

Präparat Nr.	DP	S %	Na %	Na-Gehalt aus S-Gehalt berechnet für Cell–O–CS_2Na	Cell–O–CS_2Na, $^1/_2$ NaOH	Cell–O–CS_2Na, NaOH
9	380	11,4	9,1	4,1	6,1	8,2
10	360	13,4	8,9	4,9	7,2	9,6
11	450	15,7	8,1	5,7	8,5	11,2
12	550	18,1	8,2	6,5	9,7	12,9
13	420	18,4	11,4	6,7	9,9	13,1
14	540	20,6	12,1	7,4	11,1	14,7
15	580	22,8	11,6	8,3	12,3	16,4
16	580	23,3	11,6	8,5	12,6	16,7
Berechnet für				$C_6H_9O_5CS_2Na$, $^1/_2$NaOH	S 22,8	Na 12,3 %
„ „				$C_{12}H_{19}O_{10}CS_2Na$, $^1/_2$NaOH	„ 14,5	„ 7,8 %
„ „				$C_{18}H_{29}O_{15}CS_2Na$, $^1/_2$NaOH	„ 10,6	„ 5,7 %

Zur weiteren Reinigung wurden die Xanthogenate umgefällt. Dazu wurden hochxanthogenierte Produkte in 1 n-kohlensäurefreier Natronlauge in der Kälte gelöst. Diese viscose Lösung wird mit der etwa 10-fachen Menge gekühltem Äthanol überschichtet. Beim raschen und heftigen Umschütteln scheidet sich dann das Xanthogenat in Flocken aus[2]). Durch dieses Um-

[1]) Die Analysen wurden in der mikrochemischen Abteilung des hiesigen Instituts von Dr. S. Kautz ausgeführt.

[2]) Gießt man die Xanthogenatlösungen in Alkohol oder setzt man Alkohol denselben zu, so wird das Produkt in nicht so günstiger Form ausgeschieden.

fällen wird das Xanthogenat von geringen Mengen Natriumcarbonat und Natriumthiocarbonat befreit, aber gleichzeitig tritt auch eine Abspaltung von Xanthogenatgruppen ein. Während die Ausgangsprodukte pro Glucoserest ungefähr 1 Xanthogenatgruppe tragen, enthalten die umgefällten Produkte ungefähr pro 1,5 Glucoserest 1 Xanthogenatgruppe. Der Natriumhydroxydgehalt der Xanthogenate wird aber durch dieses Umfällen relativ nicht verringert (vgl. Tab. 3).

Tabelle 3

Analysenwerte von mit Äthylalkohol ausgefällten Cellulosexanthogenaten

Präparat Nr.	S %	Na %	Na-Gehalt aus S-Gehalt berechnet für Cell–O–CS_2Na	Cell–O–CS_2Na, $^1/_2$ NaOH	Cell–O–CS_2Na, NaOH
17 1-mal umgefällt	14,95	8,25	5,45	8,06	10,75
18 1-mal umgefällt	16,07	9,14	5,78	8,61	11,50
19 2-mal umgefällt	16,28	8.15	6,91	8,72	11,64
20 2-mal umgefällt	15,99	8,15	6,80	8,58	11,41

Berechnet für $C_{12}H_{19}O_{10}CS_2Na$, $^1/_2$ NaOH S 14,5 Na 7,8 %

Um zu prüfen, ob die 2-mal umgefällten Xanthogenate frei von beigemengtem Natriumthiocarbonat sind, wurde nach der Methode von H. Fink[1]) der γ-Wert bestimmt. Diese Zahl gibt an, wieviel Xanthogenatgruppen pro 100 Glucosereste substituiert sind. Zur Bestimmung dieses γ-Wertes wurde nach der Vorschrift die verdünnte Xanthogenatlösung in der Kälte mit 0,5 n-Essigsäure genau neutralisiert und das xanthogenatsaure Natriumsalz durch Schütteln mit Chloracetyldiäthylamid[2]) in den unlöslichen Thioglykolsäurediäthylamid-ester übergeführt. Diese in Wasser und in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslichen Produkte können durch Auswaschen leicht gereinigt werden. Aus dem Stickstoffgehalt läßt sich dann der γ-Wert ermitteln (vgl. Tab. 4).

Aus diesen γ-Werten wurde der Schwefel- und Natriumgehalt der Xanthogenate berechnet, unter der Voraussetzung, daß $^1/_2$ Mol. Natriumhydroxyd chemisch gebunden ist. Die ge-

[1]) H. Fink, Stahn u. Matthes, Z. angew. Chem. **47**, 602 (1934).

[2]) Für die liebenswürdige Überlassung einer größeren Menge des Präparates danken wir Herrn Dr. H. Fink, früher Wolfen, jetzt I. G. Rottweil, bestens.

fundene Zusammensetzung der umgefällten Xanthogenate stimmt mit den so berechneten Werten überein, ein Zeichen dafür, daß salzfreie Xanthogenate nach dem Umfällen vorlagen[1]).

Tabelle 4

Zusammenhang zwischen γ-Wert und Xanthogenatgehalt von 2-mal umgefällten Cellulosexanthogenaten

Präparat Nr.	S %	Na %	N %	γ-Wert	Formel aus γ-Wert	Berechnet aus Formel S %	Na %
19	16,28	8,15	3,13	63	$(C_6H_9O_5)_{1,6}.CS_2Na, {}^1/_2 NaOH$	16,96	9,16
20	15,99	8,15	2,93	56	$(C_6H_9O_5)_{1,8}.CS_2Na, {}^1/_2 NaOH$	15,65	8,44
21	20,34	10,65	3,55	80	$(C_6H_9O_5)_{1,25}.CS_2Na, {}^1/_2 NaOH$	20,00	10,79

III. Versuche zur Darstellung von reinen Cellulosexanthogenaten

Da nach den Analysen der Tab. 1, 2, 3 und 4 die Xanthogenate entsprechend den früheren Erfahrungen stets einen Überschuß von Natrium enthalten, der voraussichtlich als Natriumhydroxyd gebunden ist, so versuchten wir diesen durch Bindung an schwache Säuren zu entfernen. Dazu lösten wir die Xanthogenate in verdünnter Natronlauge in der Kälte und verwandten zum Ausfällen ein Gemisch von Alkohol und schwachen Säuren, wie Essigsäure, Phenol und schließlich Acetessig-ester. In allen Fällen ist der Schwefelgehalt der auf diese Weise ausgeschiedenen Xanthogenate wesentlich geringer als der der Ausgangsprodukte, und zwar ist auf etwa 4 Glucosereste eine Xanthogenatgruppe gebunden, während die Ausgangsprodukte auf 1 Glucoserest ungefähr 1 Xanthogenatgruppe enthalten. Der Natriumgehalt entspricht aber nicht dem von theoretisch reinen Xanthogenaten, sondern, wie bei früheren Produkten, ist etwa $^1/_2$ Natriumhydroxyd auf eine Xanthogenatgruppe gebunden; also der Überschuß von Natriumhydroxyd läßt sich auch durch schwache Säuren nicht entfernen, ein Zeichen für die feste Bindung desselben im Cellulosexanthogenat.

[1]) Bei der Bestimmung des γ-Wertes muß die Umsetzung sehr rasch in der Kälte erfolgen, da neutrale Xanthogenatlösungen durch Hydrolyse sehr schnell zerfallen. Bei unrichtigem Arbeiten fallen deshalb die γ-Werte zu gering aus.

Tabelle 5

Zusammensetzung von Cellulosexanthogenaten nach Behandlung mit schwachen Säuren

Fällungsmittel	S %	Na %	Na-Gehalt aus S-Gehalt berechnet für Cell-O-CS_2Na	Cell-O-CS_2Na, $^1/_2$ NaOH	Cell-O-CS_2Na, NaOH
Äthylalkohol	8,35	4,36	3,02	4,42	6,00
+ Phenol	9,27	4,91	3,36	4,91	6,60
Äthylalkohol + 0,1 n-Essigsäure	7,89	4,40	2,85	4,25	5,60
Äthylalkohol	7,63	4,20	2,75	4,12	5,48
+ Acetessigester	6,94	3,87	2,50	3,70	4,94

Berechnet für $C_{24}H_{39}O_{20}CS_2Na$ S 8,6 Na 3,1 %
„ „ $C_{24}H_{39}O_{20}CS_2Na$, $^1/_2$ NaOH „ 8,4 „ 4,5 %
„ „ $C_{24}H_{39}O_{20}CS_2Na$, NaOH „ 8,2 „ 5,8 %

IV. Beweis für den makromolekularen Bau der Xanthogenate durch polymeranaloge Umsetzung zu Cellulosen

Um den Beweis für den makromolekularen Bau der Cellulosexanthogenate zu führen, wurden diese in der früheren Arbeit[1]) durch vorsichtiges Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte in Cellulosen verwandelt; der Polymerisationsgrad dieser Cellulosen wurde durch Viscositätsmessungen in Schweizers Reagens bestimmt. Durch polymeranaloge Umsetzung ist bewiesen, daß die Kolloidteilchen in den Lösungen der Cellulose in Schweizers Reagens makromolekular und nicht micellar gebaut sind[2]). Es ist weiter für die polymerhomologe Reihe dieser Fasercellulosen der Beweis geliefert, daß das Viscositätsgesetz für Fadenmoleküle von niederen Gliedern bis zu denen von hohem Polymerisationsgrad gültig ist[3]).

Der Polymerisationsgrad der Xanthogenate läßt sich ebensowenig wie der der Cellulosen durch direkte osmotische Messungen

[1]) H. Staudinger u. G. Daumiller, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1995 (1938).

[2]) H. Staudinger u. O. Schweitzer, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 3132, (1930); H. Staudinger u. G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. 529, 219 (1937); H. Staudinger u. R. Mohr, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 2296, (1937).

[3]) H. Staudinger, Papierfabrikant 36, 373, 381, 473, 481 (1938).

ermitteln; ganz abgesehen davon, daß hier Lösungen von heteropolaren Molekülkolloiden vorliegen, deren osmotische Untersuchungen Schwierigkeiten bereiten, sind diese alkalischen Lösungen von Cellulosexanthogenaten so sauerstoffempfindlich, daß bei der längeren Versuchsdauer der osmotischen Messungen sich ein Abbau nicht vermeiden läßt; so läßt sich der Polymerisationsgrad der Xanthogenate nicht direkt ermitteln. Wenn aber in den Lösungen der Cellulosexanthogenate Makromoleküle desselben Bauprinzips vorliegen, wie in denen von Cellulose in Schweizers Reagens, dann muß auch für die Xanthogenate das Viscositätsgesetz für Linearkolloide gültig sein. Es muß also zwischen Viscosität und Polymerisationsgrad die Beziehung gelten: $\eta_{sp}/c = K_m . P$. Ist diese Annahme zutreffend, dann müssen die η_{sp}/c-Werte von Cellulosexanthogenaten in Natronlauge, zu denen von Cellulose in Schweizers Reagens, $(\eta_{sp}/c)'$, in einem konstanten Verhältnis stehen. Es muß also

$$\eta_{sp}/c : (\eta_{sp}/c)' = K_m : K_m' = K_v$$

sein. K_v ist dabei eine Konstante, die das Verhältnis der Konstanten von polymeranalogen Produkten angibt[1]). Da K_m für Lösungen von Cellulose in Schweizers Reagens $5 . 10^{-4}$ beträgt, so kann man K_m', die Konstante für Cellulosexanthogenate, berechnen, falls K_v bekannt ist.

Zur Durchführung dieser Versuche erhebt sich aber die Schwierigkeit, daß es praktisch nie gelingt, Xanthogenate von verschiedenem Durchschnittspolymerisationsgrad mit vollkommen gleichem Schwefelgehalt, also völlig polymerhomologe Vertreter, herzustellen. Aus der früheren Arbeit von Staudinger und Daumiller[2]) geht schon hervor, daß die η_{sp}/c-Werte der Cellulosexanthogenate und damit auch ihre K_m-Konstante von dem Sulfidierungsgrad stark abhängt; und zwar ist sie bei schwach xanthogenierten Produkten größer als bei stärker xanthogenierten.

Um die Abhängigkeit der K_m-Konstanten vom Xanthogenatgehalt kennen zu lernen, stellten wir zuerst eine Reihe von Xanthogenaten mit annähernd gleichem Durchschnitts-

[1]) Vgl. H. Staudinger, „Organische Kolloidchemie", Verlag Vieweg 1940, S. 118.

[2]) A. a. O.

polymerisationsgrad aber unterschiedlichem Xanthogenatgehalt her. Bei diesen Produkten bestimmten wir das Verhältnis der η_{sp}/c-Werte der Xanthogenate zu den η_{sp}/c-Werten der regenerierten Cellulosen in Schweizers Reagens. Die Viscositätsmessungen der Xanthogenate wurden dabei wie früher in 2n-Natronlauge ausgeführt. Aus diesen K_v-Werten berechneten wir die K_m-Konstante der Xanthogenate von verschiedenem Xanthogenatgehalt. Diese wird nach Tab. 6 mit zunehmendem Xanthogenatgehalt regelmäßig kleiner.

Tabelle 6

Abhängigkeit der K_m-Konstanten der Cellulosexanthogenate vom Sulfidierungsgrad

Präparat Nr.	S %	Na %	η_{sp}/c-Werte der Xanthog. in 2n-NaOH	η_{sp}/c-Werte der regener. Cellulose in Schweizers Reagens	DP der regener. Cellulose	K_v	$K_m \cdot 10^4$ der Xanthog.
9	11,4	9,1	0,160	0,190	380	0,84	4,2
10	13,4	8,9	0,151	0,182	360	0,83	4,1
11	15,7	8,1	0,177	0,226	450	0,78	3,9
12	18,1	8,2	0,182	0,274	550	0,67	3,4
13	18,4	11,4	0,139	0,212	420	0,65	3,3
14	20,6	12,1	0,148	0,268	540	0,55	2,8
15	22,8	11,6	0,147	0,291	580	0,52	2,6
16	23,3	11,6	0,149	0,292	580	0,51	2,6

In der graphischen Darstellung (vgl. Abb. 4) sind nicht nur die in dieser Arbeit ermittelten K_m-Konstanten der Xantho-

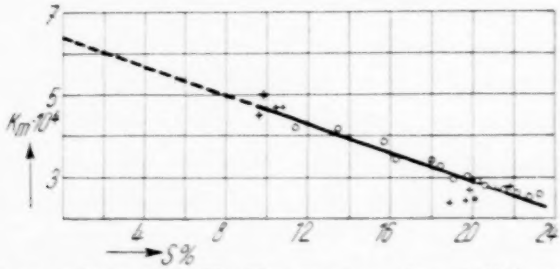


Abb. 4. Abhängigkeit der K_m-Konstanten der Cellulosexanthogenate vom Sulfidierungsgrad.
[○ Eigene Produkte, + Produkte aus früherer Arbeit[1])]

genate eingetragen, sondern auch die in der früheren Arbeit gewonnenen[1]). Die Abweichungen sind wohl darauf zurück-

[1]) H. Staudinger u. G. Daumiller, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1995 (1938).

zuführen, daß die Xanthogenate in der früheren Arbeit nicht gleichmäßig hergestellt und gereinigt wurden. Aus der Abb. 4 kann man für ein Xanthogenat von bestimmtem Sulfidierungsgrad seine K_m-Konstante graphisch bestimmen.

Ermittelt man durch Extrapolation die K_m-Konstante für Lösungen von xanthogenatfreien Cellulosen in 2n-Natronlauge, so erhält man den Wert $6{,}4 \cdot 10^{-4}$. Durch direkte Viscositätsmessungen von stark abgebauten Baumwollcellulosen in Natronlauge wurde früher eine K_m-Konstante gefunden, die 10—20% höher ist als die der Cellulose, die also $5{,}5 \cdot 10^{-4}$ beträgt[1]). Die jetzt auf anderem Wege durch Extrapolation ermittelte Konstante weicht also von der experimentell bestimmten nicht wesentlich ab.

Nachdem es jetzt möglich ist, von Cellulosen verschiedenen Sulfidierungsgrades aus dem Xanthogenatgehalt die K_m-Konstante zu bestimmen, wurde eine Reihe von polymerhomologen Xanthogenaten hergestellt, deren Durchschnittspolymerisationsgrad zwischen 350 und 1300 lag[2]). Von diesen Xanthogenaten und den daraus hergestellten Cellulosen wurden die η_{sp}/c-Werte bestimmt und daraus die K_v-Werte, also das Verhältnis der η_{sp}/c-Werte, ermittelt. Aus diesen K_v-Werten wurden die K_m-Konstanten für die verschiedenen Xanthogenate berechnet. Endlich wurden für die einzelnen Xanthogenate aus dem Schwefelgehalt mittels der graphischen Darstellung Nr. 4 die K_m-Konstanten für die Cellulosexanthogenate abgelesen. Diese stimmen mit den experimentell bestimmten (vgl. Spalte 6 und 7 der Tab. 7) überein. Berechnet man endlich aus den η_{sp}/c-Werten der Cellulosen in Schweizers Reagens (vgl. Spalte 4 der Tab. 7) den Durchschnittspolymerisationsgrad dieser regenerierten Cellu-

[1]) H. Staudinger u. M. Sorkin, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1565 (1937).

[2]) Die Herstellung noch höherpolymerer Produkte ist schwierig, weil die Natroncellulose zu leicht durch Spuren von Sauerstoff abgebaut wird. Höherpolymere Xanthogenate werden sich nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln gewinnen lassen. Xanthogenate von einem Polymerisationsgrad unter 300 lassen sich umgekehrt wieder durch Umfällen schwer reinigen; denn sie neigen dazu, schmierig auszufallen. Der Xanthogenatgehalt dieser Produkte ist nicht vollständig gleich. Die Herstellung polymerhomologer Xanthogenate mit gleichem Xanthogenatgehalt macht experimentell große Schwierigkeiten.

losen (Spalte 8 der Tab. 7) und ermittelt aus den K_m-Konstanten der Xanthogenate, die sich aus der graphischen Darstellung ergeben (Spalte 7 der Tab. 7), den Durchschnittspolymerisationsgrad der Xanthogenate (Spalte 9), so erkennt man, daß die Xanthogenate fast den gleichen Durchschnittspolymerisationsgrad wie die Cellulosen besitzen. Mithin ist bei der Überführung dieser verschiedenen polymerhomologen Cellulosexanthogenate in Cellulosen der Durchschnittspolymerisationsgrad erhalten geblieben. Es ist also an diesem Material nochmals der Beweis geliefert, daß die Umsetzungen von Cellulosexanthogenaten zu Cellulosen polymeranalog verlaufen. Somit ist die Aussage gesichert, daß die Kolloidteilchen in den verdünnten Lösungen der Cellulosexanthogenate Makromoleküle sind. Damit ist eine Streitfrage, die die Cellulosechemie in den letzten 10 Jahren beschäftigt hat, erledigt.

Tabelle 7

Vergleich der η_{sp}/c-Werte einer polymerhomologen Xanthogenatreihe von etwa gleichem Xanthogenatgehalt, mit denen der daraus erhaltenen Cellulosen in Schweizers Reagens

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Präparat Nr.	S %	Na %	η_{sp}/c-Werte der Xanthog. in 2 n-NaOH	η_{sp}/c-Werte der regener. Cellulose in Schweizers Reagens	K_v	$K_m \cdot 10^4$ der Xanthog. aus K_v berechnet	$K_m \cdot 10^4$ der Xanthog. aus Abb. 4	DP der regener. Cellulose	DP der Xanthog. aus Spalte 7
1	20,3	10,7	0,097	0,171	0,57	2,9	2,9	340	330
2	19,9	11,2	0,119	0,212	0,56	2,8	3,0	425	400
3	18,0	11,9	0,201	0,335	0,60	3,0	3,3	670	610
4	19,1	12,7	0,254	0,430	0,59	3,0	3,1	860	820
5	22,2	10,0	0,246	0,445	0,55	2,8	2,6	890	940
6	21,3	11,1	0,275	0,541	0,51	2,5	2,7	1080	1020
7	20,4	12,3	0,338	0,624	0,54	2,7	2,9	1250	1170
8	21,5	13,1	0,343	0,664	0,52	2,6	2,7	1330	1270

V. Viscositätsmessungen an Lösungen von Cellulosexanthogenaten

1. Vergleich von homöopolaren und heteropolaren Linearkolloiden

Die kolloiden Lösungen von Cellulosexanthogenaten gehören zur Gruppe der heteropolaren Linearkolloide. Somit müssen diese Lösungen ein ähnliches Verhalten in bezug auf

die Viscosität aufweisen wie die von polyacrylsaurem Natrium. Die Lösungen von heteropolaren Linearkolloiden unterscheiden sich von denen von homöopolaren dadurch, daß durch die Schwarmbildung zwischen den Fadenionen eine Reihe von anormalen Viscositätserscheinungen verursacht werden[1]).

Bei den homöopolaren Linearkolloiden sind die η_{sp}/c-Werte in dem Gebiet der Sollösungen konstant, um im Gebiet der Gellösungen stark anzusteigen. Eine solche Konstanz der η_{sp}/c-Werte findet man bei heteropolaren Linearkolloiden auch im Gebiet der Sollösungen nicht; denn dort sind in ganz verdünnten Lösungen die η_{sp}/c-Werte hoch, um im Gebiet der Sollösungen zuerst abzufallen und endlich im Gebiet der Gellösungen wieder anzusteigen. Weiter wird die Viscosität eines heteropolaren Molekülkolloids durch Elektrolytzusatz stark erniedrigt, um erst bei hohem Elektrolytzusatz konstant zu werden. Durch diesen Zusatz wird die Schwarmbildung zwischen den Fadenionen, die die anormale hohe Viscosität verursachen, zurückgedrängt und schließlich ganz aufgehoben. Deshalb verhalten sich Lösungen von heteropolaren, linearmakromolekularen Stoffen bei genügendem Zusatz von Elektrolyt wie solche von homöopolaren. Endlich zeigen die Lösungen von heteropolaren Molekülkolloiden besonders starke Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz; bei größerem Geschwindigkeitsgefälle ist eine Lösung weniger viscos als bei geringerem. Die Schwarmbildung zwischen den Fadenionen stellt eine sehr lockere Verbindung zwischen denselben her, die eine hohe Viscosität der Lösungen verursacht. Beim Strömen wird diese so hervorgerufene Strukturierung gestört, d. h. es werden die unregelmäßigen, locker verbundenen Fadenionen in der Strömungsrichtung geordnet; deshalb ist eine stärker strömende Lösung weniger viscos als eine langsam fließende. Diese polyionischen Viscositätserscheinungen[2]) werden durch genügenden Elektrolytzusatz aufgehoben; alsdann zeigt eine solche Lösung

[1]) Vgl. den Beitrag von E. Trommsdorff in H. Staudingers „Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose", Verlag Springer 1932, S. 333; W. Kern, Z. physik. Chem. Abt. A 181, 249, 283 (1938).

[2]) Vgl. H. Staudinger u. E. Trommsdorff, a. a. O.; H. Staudinger, „Organische Kolloidchemie", Verlag Vieweg 1940, S. 60.

nur makromolekulare Viscositätserscheinungen, wie sie in Lösungen homöopolarer Molekülkolloide vorgefunden werden[1]. Die dann auftretenden Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz werden durch die Orientierung der Fadenmoleküle in der strömenden Flüssigkeit bewirkt, wie durch die Untersuchungen der Strömungsdoppelbrechung derartiger Lösungen von R. Signer nachgewiesen wurde[2].

Wenn also in den Lösungen der Cellulosexanthogenate nicht Micellen, sondern Natriumsalze der polybasischen Cellulosexanthogensäuren vorliegen, dann müssen sich diese Lösungen wie die des polyacrylsauren Natriums verhalten. Dies ist nach folgenden Untersuchungen in der Tat der Fall.

2. Zersetzung von wäßrigen Lösungen von reinen[3] Cellulosexanthogenaten

Eine Untersuchung des Viscositätsverhaltens von Cellulosexanthogenaten stößt auf die Schwierigkeit, daß wäßrige Lösungen von reinen Cellulosexanthogenaten außerordentlich unbeständig sind. Durch Hydrolyse entstehen nämlich aus den Salzen die freien Xanthogensäuren, die unter Abspaltung der Xanthogensäurereste zerfallen. Diese Hydrolyse findet bei 20° ziemlich rasch statt, so daß nach mehrstündigem Stehen eine wäßrige Lösung von reinen Cellulosexanthogenaten weitgehend zersetzt ist; nach 3-tägigem Stehen ist eine verdünnte, wäßrige Xanthogenatlösung fast vollständig zu Cellulose hydrolysiert. Dabei findet auch bei Ausschluß von Luft ein geringer Abbau der Cellulose statt, der noch weiter untersucht werden muß[4].

Um die Hydrolyse und den Abbau zu verfolgen, wurde der γ-Wert eines Xanthogenates nach Stehen in einer sehr

[1] H. Staudinger u. H. Machemer, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 2921 (1929); H. Staudinger u. M. Sorkin, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 1993 (1937).

[2] R. Signer, Z. physik. Chem. Abt. A 150, 257 (1930); R. Signer u. H. Gross, Z. physik. Chem. Abt. A 165, 161 (1933); R. Signer u. G. Böhm, Helv. chim. Acta 14, 1370 (1931).

[3] Unter „reinen" Cellulosexanthogenaten verstehen wir dabei solche, die durch mehrfaches Umfällen gereinigt sind und pro Xanthogenatgruppe $^1/_2$ Natriumhydroxyd gebunden enthalten.

[4] Es muß noch untersucht werden, ob Spuren von Sauerstoff diesen Abbau bewirken, oder ob er evtl. durch Schwefel oder sonstige Nebenprodukte beim Zerfall der Xanthogenate verursacht wird.

verd. Lösung bei 20° bestimmt, ferner der Durchschnittspolymerisationsgrad der regenerierten Cellulose ermittelt. Die Abnahme der γ-Werte geht aus Tab. 8 hervor.

Tabelle 8

Zersetzung von verd. wäßrigen Cellulosexanthogenatlösungen beim Stehen bei 20° (c = 0,3 g/Liter)

Zeit in Stunden	% N	γ-Wert	DP der regenerierten Cellulosen
0	3,13	63	850
2	1,51	22	710
72	1,04	13	700

Diese Zersetzung läßt sich auch durch Änderung der spezifischen Viscosität verfolgen. Bei 20° nimmt nämlich die spezifische Viscosität einer solchen Lösung rasch ab, und zwar weit stärker als dem Abbau der Cellulose entspricht.

Tabelle 9

Änderung der spezifischen Viscosität der Lösung eines Cellulosexanthogenates in Wasser bei 20° (c = 0,2946 g/Liter)

Zeit in Stunden nach dem Ansetzen der Lösung	η_{sp}	η_{sp}/c
$1^1/_2$	1,88	6,38
2	1,80	6,12
3	1,68	5,70
5	1,39	4,72
23	1,03	3,49

Beim Erhitzen auf 60° ist der Viscositätsabfall sehr beträchtlich. Bei längerem Erhitzen flockt schließlich Cellulose aus.

Tabelle 10

Änderung der spezifischen Viscosität der Lösung eines Cellulosexanthogenates in Wasser bei 0°, 20° und 60° nach 48-stündigem Stehen (c = 0,2656 g/Liter)

Temperatur	η_{sp}	η_{sp}/c
0°	0,975	3,67
20°	0,981	3,70
60° ($^1/_4$ Stde. erwärmt)	0,599	2,26
Nach Abkühlen auf:		
20°	0,585	2,21
0°	0,604	2,27

Auch bei 0° erfolgt bei längerem Stehen noch eine bemerkbare Zersetzung.

Tabelle 11

Änderung der spezifischen Viscosität der Lösung eines Cellulosexanthogenates in Wasser bei 0° (c = 0,2656 g/Liter)

Zeit in Stunden	η_{sp}	η_{sp}/c
1½	1,53	5,77
2	1,52	5,73
3	1,50	5,65
4½	1,49	5,62
6½	1,47	5,54
9	1,42	5,35
23	1,31	4,94
46	0,98	3,69

In einigen Fällen beobachteten wir sowohl bei 0° als auch bei 20° zuerst einen kleinen Viscositätsanstieg. Erst bei längerem Stehen erfolgte entsprechend der Tab. 10 und 11 ein Abfall der Viscosität. Möglicherweise beruht dieser Viscositätsanstieg darauf, daß bei Abspaltung von Xanthogenatgruppen Lösungen von xanthogenatärmeren Cellulosexanthogenaten entstehen, die nach Tab. 6 eine höhere K_m-Konstante besitzen als die xanthogenatreicheren. Lösungen von xanthogenatärmeren Cellulosexanthogenaten müssen höher viscos sein als gleichkonzentrierte Lösungen von polymeranalogen xanthogenatreichen Produkten. Die sehr niederviscosen Lösungen, die sich beim Zersetzen der Cellulosexanthogenate bilden, sind voraussichtlich keine makromolekularen Lösungen von sehr schwach xanthogenierten Cellulosen in Wasser, sondern hier haben sich die Celluloseketten zu größeren Partikeln zusammengelagert. Für einen derartigen Aufbau spricht die Beobachtung, daß diese Lösungen allmählich trüb werden, um schließlich Cellulose in Flockenform auszuscheiden[1]).

3. Zersetzung von Lösungen von Cellulosexanthogenaten in Natronlauge

Sehr viel beständiger als die Lösungen von reinen Cellulosexanthogenaten in Wasser sind solche in 2 n-Natronlauge. Dort tritt auch nach mehrstündigem Stehen keine starke Abnahme der spezifischen Viscosität ein.

[1]) Diese Lösungen von Cellulose in Wasser sollen noch weiter untersucht werden.

Tabelle 12

Änderung der spezifischen Viscosität der Lösung eines Cellulosexanthogenates in 2n-Natronlauge beim Stehen unter Stickstoff bei 20° (c = 0,3715 g/Liter)

Zeit in Stunden	η_{sp}	η_{sp}/c
$1^1/_2$	0,1310	0,352
2	0,1285	0,346
3	0,1278	0,344
7	0,1250	0,337
10	0,1232	0,332
28	0,1170	0,315

Beim Durchleiten von Luft wird dagegen die Viscosität einer solchen Lösung erheblich vermindert (vgl. Tab. 13). Dabei wird die Cellulose stark abgebaut.

Tabelle 13

Änderung der spezifischen Viscosität der Lösung eines Cellulosexanthogenates in 2n-Natronlauge beim Durchleiten von Luft bei 20° (c = 0,4664 g/Liter)

Zeit in Stunden	η_{sp}	η_{sp}/c
$1^1/_2$	0,1668	0,358
$1^3/_4$	0,1530	0,329
2	0,1430	0,307
3	0,1223	0,263
4	0,1171	0,256
6	0,1060	0,228

In den technischen Viscoselösungen ist der Abbau durch Autoxydation relativ gering. Schon verschiedene frühere Untersuchungen bewiesen, daß der Abbau der Cellulose wesentlich in der Vorreife stattfindet, also durch Autoxydation der Natroncellulose; dagegen sind die hochviscosen alkalischen Lösungen der Xanthogenate relativ beständig[1]). Wir beobachteten ebenfalls, daß eine 2%-ige Xanthogenatlösung nach 5-tägigem Stehen nur zu etwa 10% abgebaut war. Der Polymerisationsgrad der regenerierten Cellulose betrug sofort 850, nach 5-tägigem Stehen 760.

[1]) Vgl. E. Heuser u. M. Schuster, Cellulosechemie **7**, 17 (1926); A. Lottermoser u. Wultsch, Kolloid-Z. **83**, 180 (1938); W. Vieweg, Papierfabrikant **37**, 269 (1939); A. Lottermoser, Zellwolle dtsch. Kunstseiden-Ztg. **45**, 91 (1940).

4. Abhängigkeit der η_{sp}/c-Werte der Cellulosexanthogenate von der Konzentration der Natronlauge

Wie bei Lösungen von polyacrylsaurem Natrium, so ändert sich auch die Viscosität der Cellulosexanthogenate mit Elektrolytzusatz, und zwar nimmt sie mit steigendem Gehalt an anorganischen Elektrolyten ab, da die Schwarmbildung zwischen den Fadenionen unterbunden wird. Wir benutzten dabei zum Lösen von Cellulosexanthogenaten Natronlauge verschiedener Konzentration, da nur in alkalischer Lösung die Cellulosexanthogenate relativ beständig sind. Andere neutrale Elektrolyte, wie Kochsalz und Ammoniumchlorid, begünstigen die Hydrolyse und die Zersetzung des Xanthogenates[1]). Bei zwei Xanthogenaten verschiedenen Polymerisationsgrades wurde die gleiche Feststellung gemacht, daß mit Zunahme der Konzentration der Natronlauge die η_{sp}/c-Werte stark sinken, um in höherer Konzentration konstant zu werden.

Tabelle 14

Abhängigkeit der η_{sp}/c-Werte von Cellulosexanthogenatlösungen von der Konzentration der Natronlauge bei 20°

Produkt	Norm. der Natronlauge	c g/Liter	η_{sp}	η_{sp}/c
I	0,0	0,070	0,075	1,072
		0,073	0,078	1,068
	0,5	0,320	0,105	0,327
		0,310	0,101	0,325
	2	0,358	0,061	0,169
		0,528	0,090	0,170
	4	0,414	0,072	0,173
		0,300	0,050	0,167
II	0,05	0,469	0,183	0,390
	0,1	0,472	0,157	0,333
	0,2	0,570	0,156	0,273
	0,5	0,546	0,115	0,211
	1	0,573	0,107	0,187
	2	0,688	0,094$_7$	0,138
	4	0,640	0,087	0,136

[1]) Vgl. Bestimmung des Reifegrades nach Hottenroth, Chemiker-Ztg. **1915**, 119; K. Götze, „Kunstseide u. Zellwolle", Verlag Springer 1940, S. 288.

Das wesentliche Ergebnis dieser Messungen besteht darin, daß Lösungen von Cellulosexanthogenaten in 2 n-Natronlauge sich wie solche von homöopolaren Molekülkolloiden verhalten.

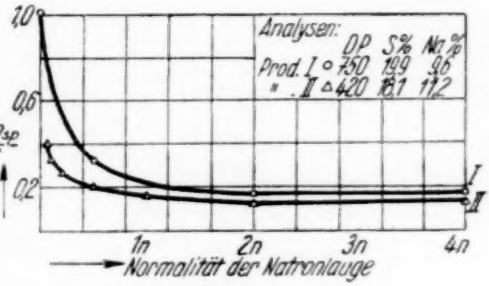


Abb. 5

Abhängigkeit der η_{sp}/c-Werte von der Konzentration der Natronlauge

Die Viscosität solcher Lösungen ist also abhängig von der Länge der Fadenionen, und für diese Lösungen ist das Viscositätsgesetz für Fadenmoleküle gültig. Deshalb konnten an solchen Lösungen die polymeranalogen Umsetzungen studiert werden.

5. Änderung der spezifischen Viscosität von Cellulosexanthogenatlösungen mit steigender Konzentration

Die Änderung der spezifischen Viscosität von Cellulosexanthogenatlösungen mit steigender Konzentration wurde zunächst bei 20° bestimmt. Die Resultate sind infolge der erwähnten Unbeständigkeit der wäßrigen Xanthogenatlösungen nicht sehr genau. Um die Hydrolyse zurückzudrängen, wurden die Messungen bei 0° vorgenommen. Nach Tab. 15 sind die η_{sp}/c-Werte in geringer Konzentration hoch, um bei wachsender Konzentration abzufallen und nachher wieder anzusteigen (vgl. auch Abb. 6).

Auch in dieser Hinsicht verhalten sich also Lösungen von Cellulosexanthogenaten wie die des polyacrylsauren Natriums. Nach W. Kern[1]) läßt sich diese Änderung der η_{sp}/c-Werte darauf zurückführen, daß die spezifische Viscosität der Lösungen von heteropolaren Molekülkolloiden von zwei Faktoren bestimmt wird; einmal von ihren Eigenschaften als Elektrolyt, dem ionalen Faktor, und weiter von dem makromolekularen Aufbau der gelösten Verbindungen, dem makromolekularen Faktor. Der starke Abfall der η_{sp}/c-Werte in sehr verd.

[1]) W. Kern, Z. physik. Chem. Abt. A 181, 283 (1938).

Tabelle 15

Änderung der η_{sp}/c-Werte der Lösungen von reinem Cellulosexanthogenat (Präparat 19) in Wasser mit wachsender Konzentration bei 0°

c (g/Liter)	η_{sp}	η_{sp}/c
0,0062	0,0441	7,11
0,0089	0,0527	5,90
0,0153	0,0848	5,54
0,0303	0,1719	5,67
0,0536	0,346	6,45
0,1160	0,923	7,96
0,1512	1,506	9,95

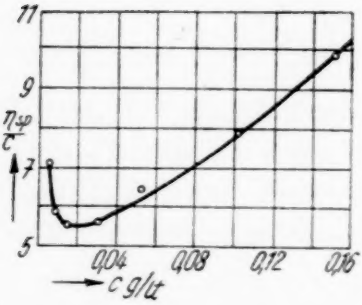


Abb. 6.
Änderung der η_{sp}/c-Werte von Lösungen reiner Cellulosexanthogenate in Wasser mit steigender Konzentration bei 0°

Lösung im Gebiet der Sollösung wird durch den ionalen, der Wiederanstieg derselben im Gebiet der Gellösungen durch den makromolekularen Faktor bedingt.

Unterbindet man nun diese Schwarmbildungen dadurch, daß man das Cellulosexanthogenat statt in Wasser in 2n-Natronlauge löst, und führt man in diesen Lösungen Viscositätsmessungen bei verschiedener Konzentration aus, dann findet man eine Konstanz der η_{sp}/c-Werte im Gebiet der Sollösungen, also in einem Gebiet, in dem die spezifische Viscosität nicht über 0,2 steigt[1]). Übersteigt man die Grenzviscosität, so nehmen in Lösungen höherer Viscosität, also im Gebiet der Gellösungen, die η_{sp}/c-Werte stark zu, wie das bei allen homöopolaren Linearkolloiden der Fall ist (vgl. Tab. 16 und Abb. 7).

6. Polyionische und makromolekulare Viscositätserscheinungen der Cellulosexanthogenatlösungen

Um die Abweichungen der Lösungen von Cellulosexanthogenaten vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz zu studieren,

[1]) Vgl. H. Staudinger, „Organische Kolloidchemie", Verlag Vieweg 1940, S. 56.

Tabelle 16

Änderungen der η_{sp}/c-Werte von Cellulosexanthogenatlösungen in 2 n-Natronlauge bei 20° mit steigender Konzentration

c (g/Liter)	η_{sp}	η_{sp}/c	c (g/Liter)	η_{sp}	η_{sp}/c
0,268	0,068	0,254	4,00	1,324	0,331
0,409	0,104	0,254	5,33	1,998	0,375
0,570	0,146	0,256	6,00	2,49	0,415
1,020	0,264	0,259	8,00	4,02	0,502
1,109	0,293	0,264	10,00	6,15	0,615
2,40	0,690	0,288			

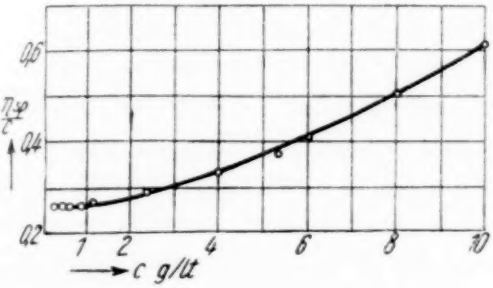


Abb. 7. Konzentrationsabhängigkeit der η_{sp}/c-Werte eines Cellulosexanthogenates in 2 n-Natronlauge bei 20°

wurden Lösungen eines reinen Cellulosexanthogenats bei 20° im Ubbelohdeschen Viscosimeter bei verschiedenem Geschwindigkeitsgefälle untersucht. Das Geschwindigkeitsgefälle wurde dabei mittels der Formel von H. Kroepelin[1]) bestimmt. Wie zu erwarten, sinkt die spezifische Viscosität wäßriger Lösungen mit steigendem Geschwindigkeitsgefälle sehr beträchtlich.

Diese Änderungen sind, wie oben ausgeführt, auf die Störungen in der Schwarmbildung zwischen den Fadenionen zurückzuführen. Es handelt sich hier um polyionische Viscositätserscheinungen. Macht man mit dem gleichen Xanthogenat Viscositätsmessungen in 2 n-Natronlauge bei steigendem Geschwindigkeitsgefälle, so sinkt die Viscosität um einen relativ geringen Betrag. Diese anormalen Viscositätserscheinungen werden lediglich durch die Länge der Fadenmoleküle hervorgerufen; es handelt sich hier um linear makromolekulare Vis-

[1]) H. Kroepelin, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**. 3056 (1929);

$$\text{Gf.} = \frac{8\,v}{3\,\pi\,R^3\,t}\,.$$

Dabei ist v die durch das Viscosimeter fließende Flüssigkeitsmenge, R der Kapillarenradius, t die Ausflußzeit.

Tabelle 17

Abhängigkeit der spezifischen Viscosität der Lösung eines Cellulosexanthogenates vom DP 1100 in Wasser vom Geschwindigkeitsgefälle bei 20° (c = 0,4096 g/Liter)

Geschwindigkeitsgefälle	η_{sp}	η_{sp}/c	Geschwindigkeitsgefälle	η_{sp}	η_{sp}/c
160	2,436	5,95	535	1,757	4,29
180	2,332	5,68	650	1,656	4,05
200	2,248	5,49	765	1,508	3,68
250	2,053	5,01	850	1,354	3,31
340	1,916	4,68	950	1,153	2,83
440	1,830	4,47			

cositätserscheinungen[1]), wie sie in allen Lösungen von homöopolaren Molekülkolloiden bei genügender Länge der Fadenmoleküle auftreten. Aus den Messungen der Tab. 18 geht also hervor, daß die Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz in solchen Lösungen vernachlässigt werden können, wenn man die Viscositätsmessungen an niederviscosen Lösungen bei geringem Geschwindigkeitsgefälle vornimmt. Es ist dann nicht notwendig, die η_{sp}/c-Werte auf die Konzentration O und auf das Geschwindigkeitsgefälle O zu extrapolieren[2]).

Tabelle 18

Abhängigkeit der spezifischen Viscosität der Lösung eines Cellulosexanthogenates vom DP 1100 in 2n-Natronlauge vom Geschwindigkeitsgefälle bei 20° (c = 0,4046 g/Liter)

Geschwindigkeitsgefälle	η_{sp}	η_{sp}/c	Geschwindigkeitsgefälle	η_{sp}	η_{sp}/c
330	0,161	0,398	790	0,144	0,356
360	0,156	0,386	950	0,142	0,351
390	0,158	0,391	1100	0,138	0,341
480	0,150	0,371	1250	0,138	0,341
635	0,151	0,373			

Es ist also nachgewiesen, daß sich Lösungen von Cellulosexanthogenaten völlig wie die von heteropolaren linear makromolekularen Molekülkolloiden verhalten.

---

[1]) Vgl. H. Staudinger, „Organische Kolloidchemie", Verlag Vieweg 1940, S. 84.

[2]) H. Staudinger u. M. Sorkin, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1993 (1937).

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel

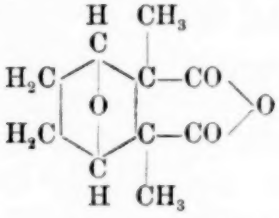
Über synthetische Versuche in der Reihe des Cantharidins, Nor- und Isocantharidins

(XXXV. Mitteilung über Diënsynthesen)

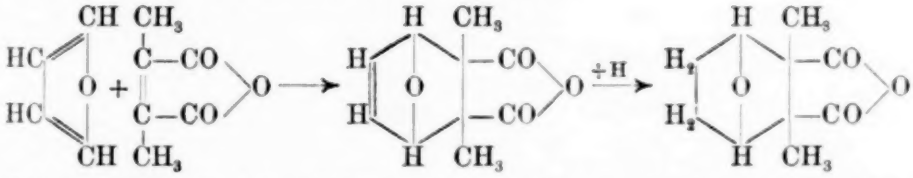
Von **Otto Diels** und **Sigurd Olsen**

(Eingegangen am 10. September 1940)

Auf Grund eingehender Forschungen haben Gadamer und seine Mitarbeiter[1]) dem Cantharidin die Strukturformel



beigelegt. Es erschien daher naheliegend, ihre Richtigkeit — unter Anwendung des Prinzips der Diënsynthese — durch Anlagerung von Pyrocinchonsäureanhydrid an Furan und daran anschließende Hydrierung zu beweisen:

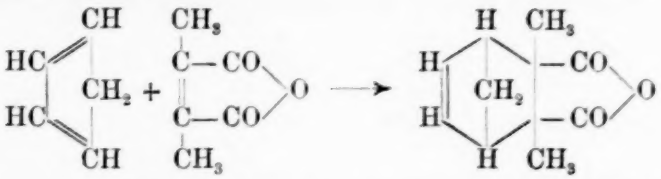


Dieser Versuch ist wiederholt gemacht worden[2]), ist aber bis jetzt in allen Fällen gescheitert. Da indessen das Pyrocinchonsäureanhydrid keineswegs prinzipiell untauglich als „philo-

[1]) 1.—11. Mitt.: Arch. d. Pharm. **252**, 609, 632, 636, 663 (1914); **254**, 423 (1916); **255**, 277, 290, 315 (1917); **258**, 171 (1920); **260**, 172, 199 (1922); F. v. Bruchhausen u. H. W. Bersch, Arch. d. Pharm. **266**, 697 (1928).

[2]) Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 554 (1929); Arch. d. Pharm. **266**, 697 (1928). Vgl. auch K. Ehlermann, Diss. Münster 1928; H. W. Bersch, Diss. Münster 1930.

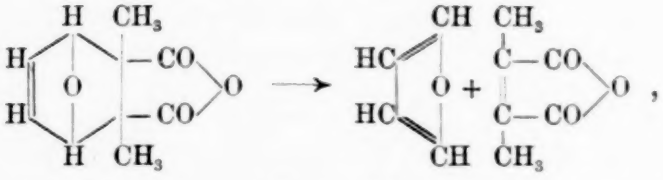
diëne Komponente" ist, wie seine Adduktbildung mit Cyclopentadiën[1]) beweist:



so erschien es nicht aussichtslos, die Bemühungen zur Synthese des Cantharidins fortzusetzen. Über das Ergebnis der hierbei gemachten Beobachtungen wird im folgenden berichtet.

Zunächst wurden die Versuche zur Bildung des Cantharidinringes aus Furan und Pyrocinchonsäureanhydrid wieder aufgenommen, indem diese Reaktionspartner in den mannigfaltigsten Lösungsmitteln und bei den verschiedensten Temperaturen bei Gegenwart einer großen Zahl von Katalysatoren zusammengebracht wurden. Es wird im experimentellen Teil gezeigt werden, welche Stoffe im einzelnen für diese Versuche ausgewählt waren, so daß es an dieser Stelle genügen dürfte, das Ergebnis mitzuteilen: Es war in allen Fällen völlig negativ, so daß es danach so gut wie ausgeschlossen scheint, auf diesem Wege den Cantharidinring aufzubauen.

Da nun der Gedanke nicht abzuweisen war, daß das — hypothetische — Addukt Furan-Pyrocinchonsäureanhydrid möglicherweise besonders leicht zu einem rückläufigen Zerfall neigt:

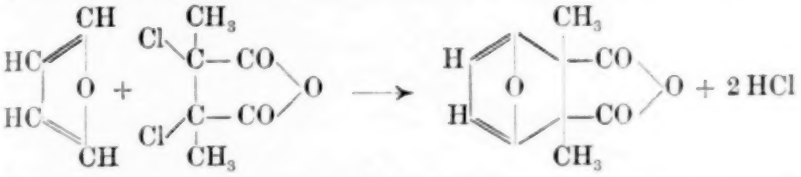


so wurde die Vereinigung der beiden Partner — unter Verwendung von PtO_2 als Katalysator — bei Gegenwart von Wasserstoff unter hohem Druck und bei höherer Temperatur versucht, um durch Hydrierung der Doppelbindung dem System die nötige Festigkeit zu geben. Das Ergebnis dieser mühseligen Versuche war indessen gleichfalls unbrauchbar: Das Pyrocinchonsäureanhydrid wurde selbst unter diesen

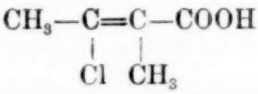
[1]) Diels u. Alder, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 554 (1929).

Bedingungen nicht verändert, das Furan in ein Gemisch von Hydrierungsprodukten übergeführt.

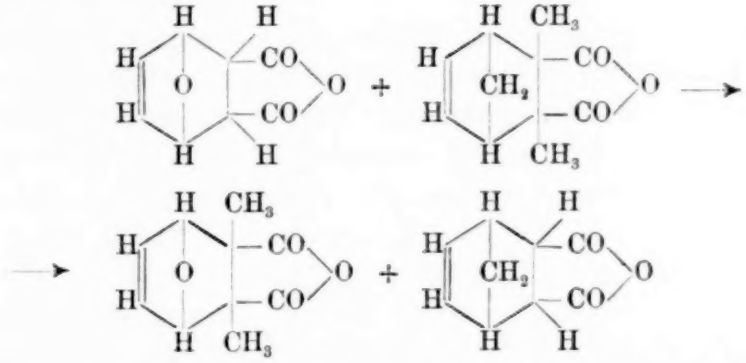
Auch die Bildung des Cantharidinrings durch Kondensation von Furan mit Dimethyl-di-chlor-bernsteinsäureanhydrid gelang nicht, denn statt der erhofften Kondensation:



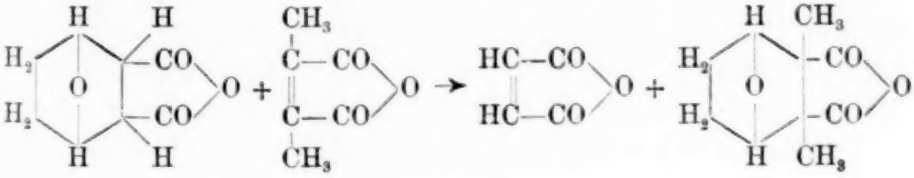
wurde unter den Versuchsbedingungen α-Methyl-β-chlorcrotonsäure gebildet:



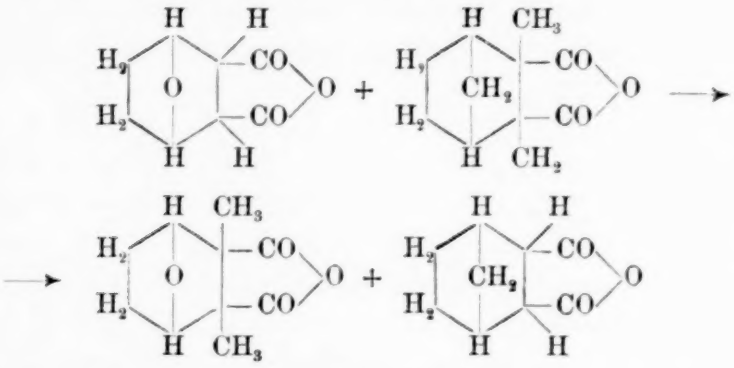
Es wurde dann die Möglichkeit erwogen, durch geeignete Austauschreaktionen Systeme, die bereits den Cantharidinring enthalten, in Cantharidin selbst überzuführen. So wurde zunächst eine doppelte Umsetzung zwischen Dehydro-norcantharidin mit dem Addukte aus Cyclopentadiën und Pyrocinchonsäureanhydrid versucht:



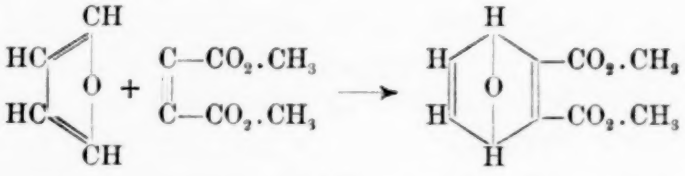
Da sie — vielleicht wegen der Neigung zum Zerfall der Reaktionspartner — nicht zum Ziele führte, wurde weiter eine „Verdrängung" des Maleïnsäure-anhydrid-restes im Norcantharidin durch den des Pyrocinchonsäureanhydrids ins Auge gefaßt:



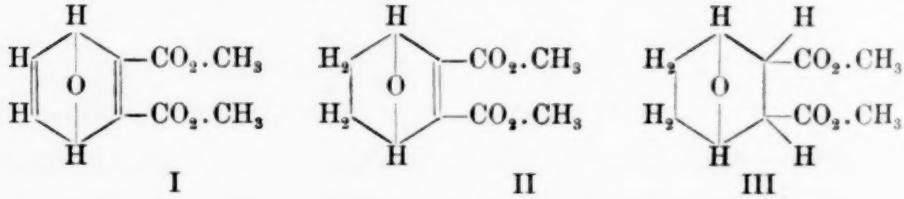
Sie gelang ebensowenig wie eine doppelte Umsetzung zwischen Norcantharidin und dem Hydrierungsprodukt des Adduktes Cyclopentadiën-Pyrocinchonsäureanhydrid:



Nachdem sich ein erfolgreiches Vordringen auf allen diesen Wegen als nicht möglich herausgestellt hatte, wurde auf die schon früher studierte Reaktion zwischen Furan und Acetylenester[1]):



zurückgegriffen, um, wenn möglich, aus dem dabei entstehenden Addukt ein für die weitere Umwandlung in Cantharidin geeignetes Bromid zu gewinnen. Hierbei wurde aber nicht bloß der Übergang des primär entstehenden Adduktes (I) in das tetra-(II) und hexa-hydrierte (III) System und die Verseifung



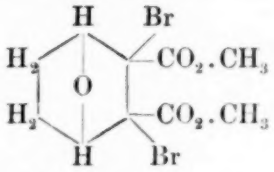
I II III

zu den entsprechenden Säuren (vgl. den Versuchsteil), sondern auch die Entstehung von Di-endoxo-(X) und Tri-endoxo-Verbindungen (XI) und ihre Überführung in Bromide und gebromte Lactone eingehend studiert (IV, V, VI, VII, VIII, IX, XII, XIII, XIV, XV).

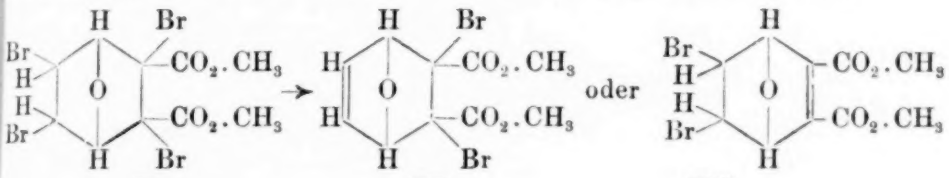
---

[1]) Vgl. H. J. Nienburg, Diss. Kiel 1932.

Der Endoxo-ester II läßt sich bromieren, aber die Eigenschaften des entstehenden Bromides haben es unentschieden gelassen, ob ihm die erwartete Struktur (IV) zukommt:

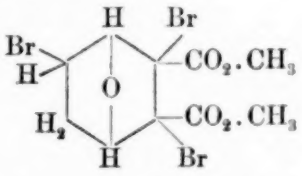
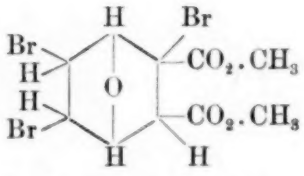
IV 

Aus dem Endoxo-ester I dagegen — also aus dem einfachsten Addukt aus Furan und Acetylenester — haben sich ein Tetrabromid (V) und ein Tribromid (VIII) gewinnen lassen. Dem Tetrabromid (V) lassen sich durch katalytisch ausgelöste Enthalogenierung 2 Atome Brom entziehen, wobei ein Dibromid entsteht, für das Formel VI oder VII in Betracht kommt:

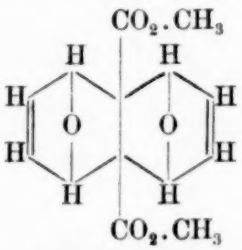
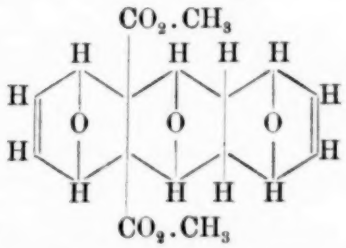


V VI VII

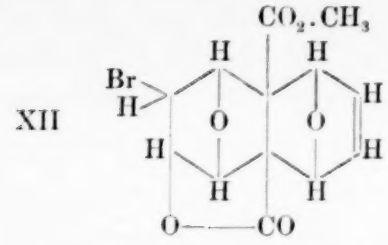
Auch für das Tribromid sind natürlich zwei Formeln diskutierbar (VIII bzw. IX):

VIII  bzw. IX 

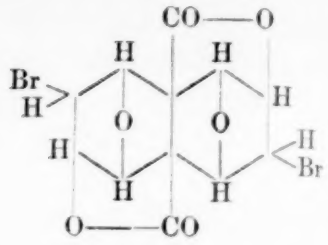
Die bei der Reaktion zwischen Furan und Acetylenester, wie oben erwähnt, gleichzeitig entstehenden Di- (X) und Tri-endoxoverbindungen (XI) werden bei der Bromierung unter den

X  XI 

aus dem experimentellen Teil ersichtlichen Bedingungen nicht bloß in Bromide übergeführt, sondern es bilden sich außerdem auch gebromte Mono- (XII) bzw. Di-lactone (XIII):

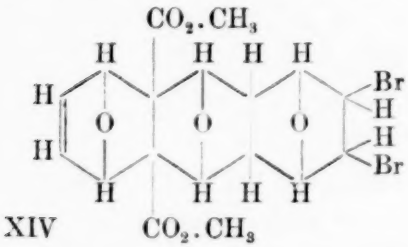


XII

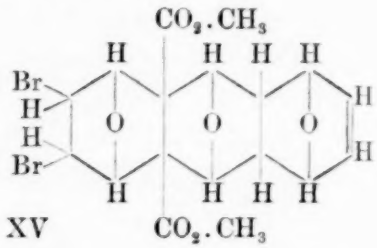


XIII

Ein Dibromid, das sich vom Tri-endoxo-typus herleitet, dürfte entweder Formel XIV oder XV entsprechen:



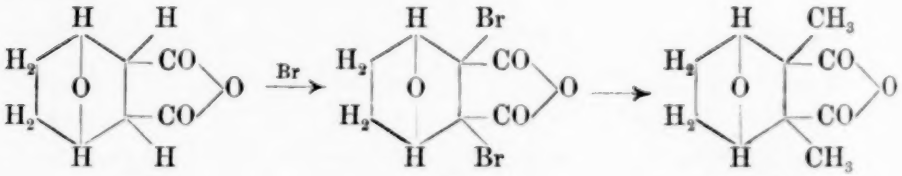
XIV



XV

So bemerkenswert alle diese Beobachtungen insbesondere für die Aneinanderkettung von Furanringen erscheinen, so haben sie für das Cantharidinproblem selbst keinen sichtbaren Fortschritt gebracht.

Es wurde daher des weiteren der Versuch gemacht, Norcantharidin (XVI) zu dem Dibromid (XVII) zu bromieren und dieses dann durch Methylierung in Cantharidin (XVIII) überzuführen:



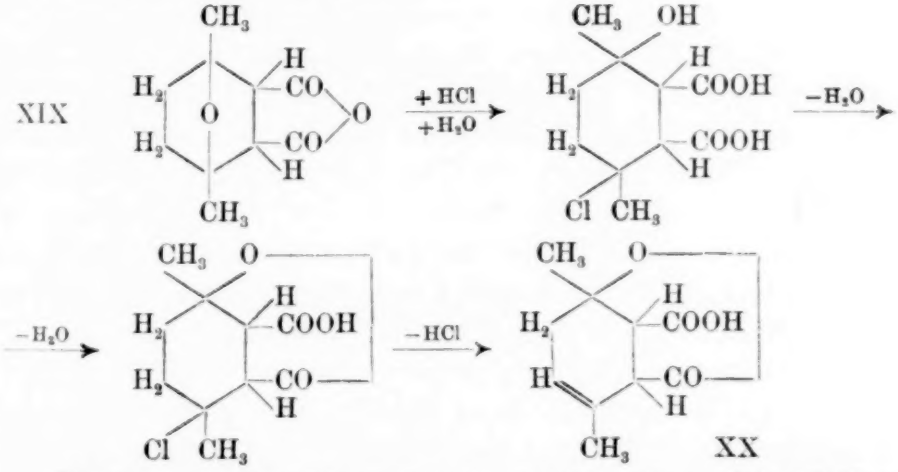
XVI XVII XVIII

Eine Bromierung des Norcantharidins findet wohl statt, aber die Eigenschaften des gewonnenen Bromides sind wenig charakteristisch und lassen es zweifelhaft erscheinen, ob es die erwünschte Struktur besitzt. Es ist nicht gelungen, daraus Cantharidin darzustellen.

Schließlich wurde die Möglichkeit erwogen, ausgehend vom Iso-cantharidin (XIX) durch Verlagerung der Methylgruppen zum Cantharidin zu kommen. Dabei war die Auffassung zugrunde gelegt, daß vielleicht die Struktur dieses Naturstoffes

eine besonders beständige ist und daß daher die Neigung zu seiner Bildung ausgeprägt ist.

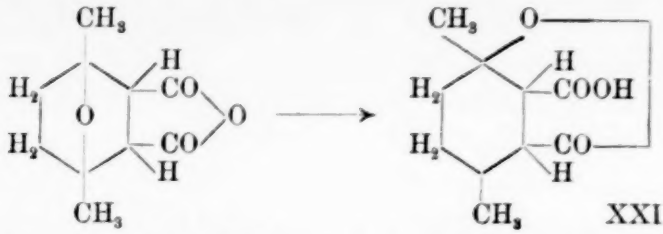
Die Umlagerung des Iso-cantharidins wurde durch eine milde Einwirkung von Aluminiumchlorid versucht. Dabei wurde zunächst ein chlorhaltiges Produkt erhalten, das aber beim Erhitzen auf seinen Schmelzpunkt unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in eine Verbindung (XX) übergeht, die nicht nur im Aussehen die größte Ähnlichkeit mit Cantharidin, sondern auch denselben Schmelzpunkt und dieselbe Zusammensetzung besitzt. Sie ist aber nicht identisch damit, wie die Depression des Mischschmelzpunktes und das Versagen der für Cantharidin charakteristischen Farberscheinungen [1]) und seiner eigentümlichen „Lockwirkungen" auf Insekten [2]) gezeigt hat. Iso-cantharidin ist also unter der Wirkung des Aluminiumchlorids in ein Isomeres umgelagert worden, dem zweifellos die Struktur einer Iso-cantharsäure (XXI) beizulegen ist. Ihre Bildung dürfte sich vermutlich in folgenden Etappen abspielen:



Dementsprechend konnte festgestellt werden, daß sich Iso-cantharidin auch durch Behandlung mit Jodwasserstoff in derselben Weise umlagern, aber gleichzeitig zur Di-hydro-isocantharsäure (XXI) hydrieren läßt:

[1]) C. 1910, II, 1784; 1929, II, 76.

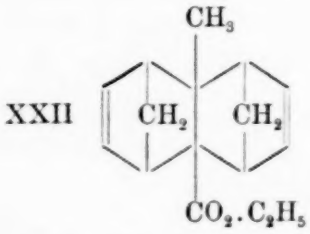
[2]) K. Görnitz: „Cantharidin als Gift und Anlockungsmittel für Insekten." Sonderdruck der Biologischen Reichsanstalt und des Deutschen Entomologischen Inst. d. Kaiser-Wilhelm-Ges., Berlin-Dahlem, Bd. 4, Nr. 2 vom 25. Mai 1937.



XXI

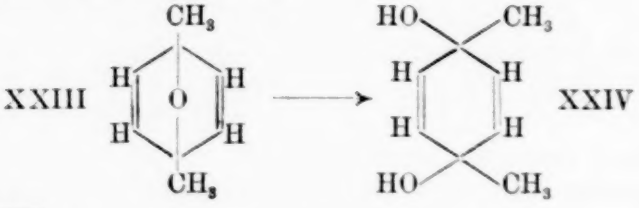
Der Versuch einer Umlagerung von Cantharidin mit Hilfe von Aluminiumchlorid unter denselben Versuchsbedingungen verlief dagegen negativ.

Bei der Diën-Synthese zwischen Cyclopentadiën und Tetrolsäureester vereinigt sich 1 Mol. des letzteren mit 2 Mol. des Kohlenwasserstoffes zu dem entsprechenden Derivate des Hexalins (XXII):



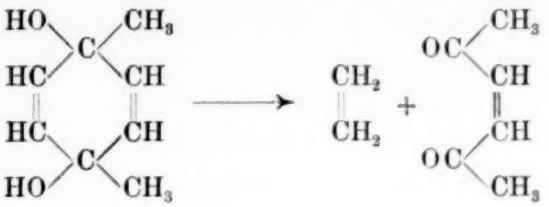
XXII

Im Anschluß an diese Beobachtung sei noch über eine Reaktion zwischen 2,5-Dimethyl-furan und Acetylen berichtet, die zwar nicht unmittelbar mit der Synthese des Cantharidins zusammenhängt, die aber zur Kenntnis des Iso-cantharidins und für weitere Untersuchungen von Bedeutung zu werden verspricht. Offenbar verläuft die Anlagerung des Acetylens an das „Diën" 2,5-Dimethyl-furan normal, aber das primär anzunehmende Addukt (XXIII) nimmt die Elemente des Wassers auf (XXIV) und erleidet dann bei der zu seiner Reinigung vorgenommenen Destillation unter Gasentwicklung (Äthylen?) eine Spaltung unter Bildung des interessanten Diacetyl-äthylens [Hexen(3)-dion(2,5)][1] (XXV):



XXIII XXIV

[1] Vgl. K. F. Armstrong u. R. Robinson, J. chem. Soc. (London) 1934, 1650.

XXV 

Die im vorstehenden in ihren Hauptresultaten mitgeteilten Forschungen in den Reihen des Cantharidins sowie des Nor- und Iso-cantharidins haben zwar das Problem der Synthese des interessantesten Vertreters, des Cantharidins selbst, nicht gelöst, aber sie haben uns mit einer großen Zahl neuer, nicht uninteressanter Vertreter bekannt gemacht, von denen mehrere als Basis für weitere aussichtsreiche Bemühungen um die Cantharidin-Synthese dienen können.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche

A. Diënsynthesen zwischen Furan und Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester

Allgemeines

a) Die Darstellung von Furan-„Acetylenester"-Addukten kann auf verschiedene Weise vorgenommen werden. Abgesehen von der Art und dem Mengenverhältnis der entstehenden Stoffe, worüber sichere quantitative Aussagen nicht gemacht werden können, scheint es für den Eintritt der Diënsynthese als solcher bedeutungslos zu sein, ob sie mit oder ohne Lösungsmittel, im Rohr oder am Rückflußkühler vorgenommen wird. In allen Fällen wurde — je nach der Dauer des Erhitzens — nach Entfernung des Lösungsmittels und des nicht umgesetzten Furans zunächst ein gelbes bis rotbraunes Öl erhalten. Die unter Rückflußkühlung angesetzten Versuche mußten zur Erzielung einer möglichst guten Ausbeute zumeist über 20 Stunden ausgedehnt werden. Durch Variation des Mengenverhältnisses der beiden Reaktionspartner kann man offenbar einen Einfluß auf die Zahl der an 1 Mol. Acetylenester addierten Furanmoleküle ausüben, doch bilden sich Di- bzw. Tri-furan-Addukte auch dann, wenn man an sich die Entstehung eines Mono- bzw. Di-Adduktes erwarten sollte.

b) Da die Darstellung eines einheitlichen Adduktes Furan-„Acetylenester" sehr schwer (vgl. die unten angegebene Analyse) und zudem — durch die Hochvakuumdestillation bedingt — nur unter erheblichen Substanzverlusten zu erzielen ist, wurde für Bromierungszwecke auf die Beseitigung des nicht umgesetzten „Acetylenesters" verzichtet. Dies ist deswegen zulässig, weil „Acetylenester" bei der Bromierung in Chloroform, also unter den bei den vorliegenden Versuchen benutzten Bedingungen, im wesentlichen in Dibrom-maleïnsäure-dimethylester übergeht, der als Flüssigkeit von den gut krystallisierenden Bromaddukten leicht zu trennen ist. Wichtig ist dagegen die Entfernung nicht umgesetzten Furans, da andernfalls bei der Bromierung grünschwarz gefärbte, unreine Produkte entstehen. Die vom Furan durch Erwärmen befreiten Präparate werden im folgenden als „Rohaddukte" bezeichnet.

c) Ansätze zur Gewinnung der „Rohaddukte".

I. 50 g Acetylenester und 30 g Furan wurden etwa 20 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dann wurde nach Zusatz von nochmals 20 ccm Furan das Kochen noch weitere 2 Stunden fortgesetzt. Rotbraunes Öl (nach Entfernung des Furans): Rohaddukt I.

II. 106 g „Acetylenester" und 51 g Furan wurden $3^3/_4$ Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und i. V. vom Furan befreit: Rohaddukt II.

III. 50 g „Acetylenester" und 50 g Furan wurden 13 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dieser Zeit, dann nach 15 und schließlich nach 17 Stunden wurden weitere je 25 ccm Furan hinzugefügt. Nach im ganzen 20 Stunden wurde der Versuch abgebrochen. Rotbraunes Öl (nach Entfernung des Furans): Rohaddukt III.

3,6-Endoxo-$\Delta^{1,4}$-dihydro-o-phthalsäure-dimethylester

($\Delta^{1,4}$-Dehydro-trans-norcantharidinsäure-dimethylester) (I)

60 g Acetylendicarbonsäure-dimethylester werden mit 75 ccm Äther und 35 g Furan 26 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das tief gelb gefärbte Reaktionsgemisch wird nach Entfernung von Äther und unverändertem Furan zur

Beseitigung noch vorhandenen Acetylenesters i. V. auf dem Wasserbade erhitzt. Das hinterbleibende gelbrote Öl wird dann durch zweimalige Hochvakuumdestillation weiter gereinigt. Bei der zweiten Destillation erhält man unter 0,9 mm Druck eine Fraktion, die zwischen 130—135° siedet.

4,978, 4,962 mg Subst.: 10,170, 10,140 mg CO_2, 2,160, 2,220 mg H_2O.
$C_{10}H_{10}O_5$ Ber. C 57,12 H 4,80 Gef. C 55,71, 55,73 H 4,86, 5,01

3,6-Endoxo-Δ^1-tetrahydro-o-phthalsäure-dimethylester
(Δ^1-Dehydro-trans-norcantharidinsäure-dimethylester) (II)

Wird eine Lösung von 6,52 g des Adduktes „Furan-Acetylenester" in 60 ccm reinem Aceton mit 0,2 g feinpulverisiertem Palladium-Kolloid-Katalysator hydriert, so wird die für 1 Doppelbindung berechnete Wasserstoffmenge (741 ccm) innerhalb von 3 Stunden aufgenommen. Die gelbbraun gefärbte Reaktionslösung wird dann vom Katalysator filtriert und auf dem Wasserbade das Aceton abdestilliert. Bei der Reinigung des braunen, öligen Rückstandes durch Hochvakuumdestillation erhält man nach einem kleinen Vorlauf ein Destillat, das in der Kälte bald erstarrt. Das Produkt wird auf Ton abgepreßt, aus mittelsiedendem Ligroin umkrystallisiert, bildet lange Nadeln und schmilzt bei 52° (unkorr.).

5,517, 5,580 mg Subst.: 11,470, 11,595 mg CO_2, 2,840, 2,870 mg H_2O.
$C_{10}H_{12}O_5$ Ber. C 56,58 H 5,71 Gef. C 56,73, 56,68 H 5,76, 5,76

3,6-Endoxo-hexahydro-o-phthalsäure-dimethylester
(trans-Norcantharidinsäure-dimethylester) (III)

30 g des Adduktes „Furan-Acetylenester" werden in 150 ccm Methylalkohol mit 0,3 g Palladium-Kolloid-Katalysator hydriert, wobei die zur Absättigung von 2 Doppelbindungen erforderliche Wasserstoffmenge innerhalb von 1 Stunde 20 Minuten aufgenommen wird. Beim Filtrieren der Reaktionsflüssigkeit vom Katalysator zeigte sich, daß dieser z. T. kolloid in Lösung gegangen war, weshalb vor einem allzu feinen Pulverisieren des Katalysators in diesem Falle zu warnen ist. (Zentrifugieren und Zusatz von wenig Eisessig vermochte den Übelstand nicht zu beseitigen. Schließlich half — wenigstens einigermaßen — mehrmaliges Aufkochen der Lösung mit Filtrierpapierschnitzeln. Die möglichst vollständige Entfernung

des Katalysators bei verhältnismäßig niedriger Temperatur war nötig, um einer dehydrierenden Wirkung desselben bei der Hochvakuumdestillation vorzubeugen.) Nach Abdampfen des Methylalkohols wird der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Dabei geht die Hauptfraktion zwischen 110—130° als farbloses, in der Kälte erstarrendes Öl über. Die Krystallmasse, auf Ton abgepreßt und aus Methylalkohol umkrystallisiert, bildet schöne, farblose Krystalle, die bei 46—48° (unkorr.) schmelzen.

4,719, 4,981 mg Subst.: 9,735, 10,260 mg CO_2, 2,790, 2,940 mg H_2O.

$C_{10}H_{14}O_5$	Ber.	C 56,05	H 6,59
	Gef.	„ 56,30, 56,22	„ 6,62, 6,60

3,6-Endoxo-Δ^1-tetrahydro-o-phthalsäure

(Δ^1-Dehydro-trans-Norcantharidinsäure)

12 g 3,6-Endoxo-Δ^1-tetrahydro-o-phthalsäure-dimethylester werden mit einer Lösung von 32 g Ätzkali in 150 ccm Methanol 5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die klare, gelbe Flüssigkeit wird dann auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit verd. Salzsäure schwach angesäuert und im Vakuum-Exsiccator zur Trockne eingedunstet. Beim wiederholten Extrahieren des Rückstandes mit Äther erhält man nach Verdunsten desselben ein krystallines, gelbes Produkt, das nach dem Umkrystallisieren aus Aceton-Ligroin prächtige Krystalle vom Schmp. 167° (unkorr.) bildet.

3,6-Endoxo-hexahydro-o-phthalsäure

(trans-Norcantharidinsäure)

5 g 3,6-Endoxo-hexahydro-o-phthalsäure-dimethylester werden mit einer Lösung von 14 g Ätzkali in 70 ccm Methanol verseift. Wird dann der angesäuerte und wieder zur Trockne eingedampfte Rückstand mit Äther extrahiert, der Äther abdestilliert und der Rückstand aus Wasser umkrystallisiert, so erhält man farblose Krystalle vom Schmp. 179—180° (unkorr.)

4,827, 5,241 mg Subst.: 9,130, 9,915 mg CO_2, 2,370, 2,610 mg H_2O.

$C_8H_{10}O_5$	Ber.	C 51,59	H 5,42
	Gef.	„ 51,62, 51,62	„ 5,50, 5,57

3,6-Endoxo-1,2-dibrom-hexahydro-o-phthalsäure-dimethylester
(1,2-Dibrom-trans-norcantharidinsäure-dimethylester) (IV?)

Nach einer von A. v. Baeyer stammenden Vorschrift[1]) zur Darstellung von 1,2-Dibrom-hexahydro-o-phthalsäure-dimethylester wurden 3 g 3,6-Endoxo-Δ^1-tetrahydro-o-phthalsäure-dimethylester mit 5 g Brom vermischt, wobei starke Erwärmung stattfindet. Nach ihrer Beendigung blieb das Reaktionsgemisch 1 Stunde sich selbst überlassen und wurde dann auf dem Wasserbade, schließlich unter Evakuieren, vom überschüssigen Brom befreit. Das so gewonnene Produkt stellt einen zähen, braunen, nicht krystallisierenden Sirup dar. Der Versuch, ihn durch Hochvakuumdestillation zu reinigen, scheiterte, da sich die Substanz hierbei unter Entwicklung gelber Dämpfe zersetzt.

3,6-Endoxo-1,2,4,5-tetrabrom-hexahydro-o-phthalsäure-dimethylester
(Tetrabrom-trans-norcantharidinsäure-dimethylester) (V)

34 g des „Rohadduktes I" werden in 70 ccm Chloroform unter Kühlung vorsichtig mit einer Lösung von 52 g Brom in 30 ccm Chloroform versetzt, wobei eine außerordentlich starke Wärmeentwicklung stattfindet. Das Reaktionsgemisch wird zur Entfernung überschüssigen Broms auf dem Wasserbade auf die Hälfte des Ausgangsvolumens eingedampft und dann 12 Stunden sich selbst überlassen. Der ölige Rückstand hat sich dann in einen dicken Krystallbrei umgewandelt, der — eventuell nach Verrühren mit Äther — abgesaugt wird. Das so gewonnene Produkt wird mehrfach mit Äther durchgeschüttelt, bis es nahezu farblos ist und aus Acetonitril umkrystallisiert. Man erhält so die reine Substanz, die bei 219—220° (unkorr.) schmilzt.

5,134, 5,323 mg Subst.: 4,310, 4,455 mg CO_2, 0,860, 0,920 mg H_2O. — 13,717, 16,542, 11,590 mg Subst.: 19,560, 23,280, 16,250 mg AgBr.

$C_{10}H_{10}O_5Br_4$	Ber.	C	22,65	H	1,90	Br	60,34
	Gef.	„	22,90, 22,83	„	1,87, 1,93	„	60,69, 59,91, 59,65

3,6-Endoxo-$\Delta^?$-?,?-dibrom-tetrahydro-o-phthalsäure-dimethylester
($\Delta^?$-Dehydro-dibrom-trans-norcantharidinsäure-dimethylester)
(VI bzw. VII)

3 g des vorstehend beschriebenen „Tetrabromesters" werden nach Busch und Stöve katalytisch mit auf Calciumcarbonat

[1]) Liebigs Ann. Chem. 258, 209 (1890).

niedergeschlagenem Palladium[1]) partiell dehalogeniert. Da sich die Verbindung in Alkohol nur wenig löst, mußte die Arbeitsmethode insofern modifiziert werden, als die Substanz in 250 ccm Dioxan gelöst wurde. Auch wurde auf den Zusatz von alkoholischem Kali verzichtet und die Hydrierung direkt mit 10 g Palladium-Calciumcarbonat-Katalysator in der üblichen Apparatur ausgeführt. Die Dehalogenierung geht rasch vonstatten, und nach 2 Stunden ist die Aufnahme von Wasserstoff beendet, nachdem etwas mehr als die zur Eliminierung von 2 Bromatomen erforderliche Wasserstoffmenge verbraucht worden ist. Es wird vom Katalysator abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Ölkonsistenz eingeengt. Der beim Erkalten zu einer Krystallmasse erstarrte Rückstand wurde durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Methanol gereinigt und bildet dann büschelige Krystallnadeln vom Schmp. 127—128° (unkorr.).

5,046, 4,713 mg Subst.: 6,045, 5,625 mg CO_2, 1,300, 1,160 mg H_2O; 0,000, 0,005 mg Rückstand. — 15,099, 14,328 mg Subst.: 15,360, 14,710 mg Ag Br.

$C_{10}H_{10}O_5Br_2$	Ber.	C 32,44		H 2,73		Br 43,21	
($C_{10}H_{12}O_5Br_2$	„	„ 32,27		„ 3,25		„ 42,97)	
	Gef.	„ 32,68,	32,58	„ 2,88,	2,75	„ 43,31,	43,66

3,6-Endoxo-?,?,?-tribrom-hexahydro-o-phthalsäure-dimethylester

[1,2,4,-(1,2,5-)-Tribrom-trans-norcantharidinsäure-dimethylester]

(VIII bzw. IX)

Der „Tribromester" entsteht bei der Bromierung des unter „Allgemeines" beschriebenen Rohadduktes II unter Bedingungen, unter denen man die Bildung eines einfach ungesättigten Di-bromesters hätte erwarten müssen, nämlich unter Anwendung der nur zur Absättigung einer Doppelbindung hinreichenden Menge Brom. Die erforderliche Brommenge ließ sich auf Grund folgender Überlegung berechnen: Zum Ansatz II waren molare Mengen verwendet worden, nämlich 106 g „Acetylenester" und 50,8 g Furan. Bei vollständiger Umsetzung der beiden Komponenten hätte man also 156,8 g Addukt erhalten müssen. Nach Entfernung des nicht umgesetzten Furans hinterblieben aber nur 139 g Rohaddukt. 17,8 g Furan sind also unverändert geblieben, was einer nicht umgesetzten „Acetylen-

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 1063 (1916).

ester"-Menge von 37,2 g entspricht. Unter der Annahme, daß sich bei der Reaktion nur das Mono-furan-Addukt gebildet hat, bestehen somit 139 g des Rohadduktes aus 101,8 g Reinaddukt und aus 37,2 g nicht umgesetztem „Acetylenester". Zur Bromierung wurden 89 g des Rohadduktes verwendet. Diese setzen sich mithin aus 65,2 g Reinaddukt und 23,8 g „Acetylenester" zusammen. Für die Bromierung einer Doppelbindung von 65,2 g Addukt zum einfach ungesättigten Dibromester sind 49,7 g Brom, für die Bromierung von 23,8 g „Acetylenester" zum Dibrom-maleïnsäure-dimethylester 26,8 g Brom, mithin für die Bromierung von 89 g Rohaddukt mit dem Ziele der Darstellung des einfach ungesättigten „Dibromesters" 76,5 g Brom erforderlich.

89 g Rohaddukt II werden in 80 ccm Chloroform in kleinen Portionen mit einer Lösung von 76,5 g Brom in 80 ccm Chloroform versetzt. Sodann wird das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade soweit wie möglich eingedampft, die Hälfte des zähflüssigen Rückstandes in etwa 1 Liter Äther gelöst und die Lösung der Krystallisation überlassen. Die sich daraus abscheidenden grauschwarzen Krystalle werden abfiltriert, mit Äther gewaschen und mehrfach aus Essigester umkrystallisiert, wobei sie völlig farblos werden und bei 217° (unkorr.) schmelzen.

5,028, 5,075 mg Subst.: 4,925, 4,955 mg CO_2, 1,040, 1,040 mg H_2O; 0,021, 0,025 mg Rückstand. — 10,549, 9,509 mg Subst.: 13,440, 12,170 mg AgBr.

$C_{10}H_{11}O_5Br_3$	Ber.	C 26,62		H 2,46		Br 53,18	
	Gef.	„ 26,84,	26,77	„ 2,32,	2,30	„ 54,24,	54,45

1,4-5,8-Di-endoxo-Δ^2-7-brom-9-carbmethoxy-10,6-carboxylacton-octalin (XII)

32 g Rohaddukt III werden in 80 ccm Chloroform tropfenweise ohne Kühlung mit einer Lösung von 24,4 g Brom in 30 ccm Chloroform versetzt. Dann wird das Reaktionsgemisch sofort auf dem Wasserbade bis auf die Hälfte eingedampft und der nach 2 Tagen abgeschiedene, sirupöse Krystallbrei mit Äther verrührt und abgesaugt. Wird das braune Produkt nochmals mit viel Äther durchgeschüttelt und schließlich aus Essigester umkrystallisiert, so erhält man farblose Krystalle vom Schmp. 253—255° (unkorr.).

5,264, 4,932 mg Subst.: 8,825, 8,260 mg CO_2, 1,560, 1,440 mg H_2O. — 11,081, 14,960 mg Subst.: 6,010, 8,250 mg AgBr.

$C_{13}H_{11}O_6Br$	Ber.	C 45,48	H 3,24	Br 23,30
	Gef.	„ 45,74, 45,70	„ 3,32, 3,27	„ 23,07, 23,48.

Dieselbe Verbindung entsteht bei der Bromierung des Rohadduktes II:

5,088, 5,188 mg Subst.: 8,550, 8,720 mg CO_2, 1,540, 1,550 mg H_2O. — 10,829, 7,278 mg Subst.: 5,870, 3,900 mg AgBr.

$C_{13}H_{11}O_6Br$	Ber.	C 45,48	H 3,24	Br 23,30
	Gef.	„ 45,84, 45,84	„ 3,39, 3,34	„ 23,07, 22,81

1,4-5,8-Di-endoxo-3,7-dibrom-9,2-10,6-dicarboxylacton-dekalin (XIII)

Eine Lösung von 20 g des Rohadduktes I in 50 ccm Chloroform wird unter zeitweiliger Kühlung vorsichtig mit einer Lösung von 32 g Brom in 30 ccm Chloroform vermischt. Beim Einengen der Reaktionsflüssigkeit auf dem Wasserbade scheiden sich alsbald kleine Krystalle ab, die nach dem Abkühlen mit Äther gewaschen und aus siedendem Essigester umkrystallisiert werden. Sie scheiden sich daraus in gut ausgebildeten Krystallen ab, die beim Erhitzen in prächtigen Nadeln sublimieren.

5,209, 4,971 mg Subst.: 6,660, 6,360 mg CO_2, 0,920, 0,930 mg H_2O; 0,017, 0,012 mg Rückstand. — 11,900, 6,489 mg Subst.: 10,925, 5,980 mg AgBr.

$C_{12}H_8O_6Br_2$	Ber.	C 35,30	H 1,98	Br 39,19
	Gef.	„ 35,00, 35,00	„ 1,98, 2,10	„ 39,32, 39,24

Als Stütze für die angenommene Dilactonformel der Verbindung wurde auch das Addukt aus 2 Mol. Furan und 1 Mol. freier Acetylendicarbonsäure bromiert. — Zu diesem Zwecke wurden 10 g Acetylendicarbonsäure mit 18 g Furan und 20 ccm Äther 3 Stunden im Bombenrohr auf 100° erwärmt. Die aus der klaren, braunen Lösung abgeschiedenen schwarzen Krystallkrusten wurden dann mit 30 ccm Methanol erwärmt, wobei ein schwarzer, amorpher Anteil ungelöst blieb. Nach kurzem Aufkochen der Lösung mit Tierkohle wurde filtriert und das Filtrat bis zur Sirupkonsistenz eingedampft. Der Eindampfrückstand wurde in warmem Eisessig aufgenommen und nach dem Abkühlen mit einem Überschuß von Brom in Eisessig versetzt. Als hierauf das Reaktionsgemisch

auf dem Wasserbade eingeengt und sich dann selbst überlassen wurde, schieden sich kleine Krystalle ab, die mit den nach der ersten Methode erhaltenen große Ähnlichkeit zeigten. Sie wurden mit Äther gewaschen und durch Sublimation gereinigt. Man erhielt hierbei die bereits beschriebenen prachtvollen Nadeln, die indessen durch Spuren von Kohle und teerartigen Bestandteilen verunreinigt waren. Dementsprechend fielen die Analysenzahlen nicht ganz scharf aus.

4,891 mg Subst.: 6,475 mg CO_2, 1,020 mg H_2O. — 6,661 mg Subst.: 5,775 mg AgBr.

$C_{12}H_8O_6Br_2$	Ber.	C 35,30	H 1,98	Br 39,19
	Gef.	„ 36,11	„ 2,33	„ 36,89

1,4-5,8-9,10-Tri-endoxo-$\Delta^{2,6}$-11,12-dicarbmethoxy-dekahydro-anthracen (XI)

Wenn man eine Mischung aus 20 g Acetylendicarbonsäure-dimethylester und 20 g Furan 16 Stunden im Bombenrohr auf 100—107° erhitzt und dann 2 Tage sich selbst überläßt, so scheidet sich aus dem öligen Reaktionsprodukt eine fein-krystallinische Substanz ab. Sie wird zusammen mit dem Öl in 50 ccm warmem Aceton gelöst und die Lösung mit Ligroin (mittel) bis zur eben beginnenden Trübung versetzt. Es scheiden sich dann allmählich kleine, runde Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 197—198° (unkorr.) schmelzen.

5,462 mg Subst.: 12,470, 9,435 mg CO_2, 2,560, 1,970 mg H_2O.

$C_{18}H_{18}O_7$	Ber.	C 62,40	H 5,24	
	Gef.	C 62,28, 62,26	H 5,24, 5,33	

1,4-5,8-9,10-Tri-endoxo-Δ^6-2,3-dibrom-11,12(13,14-?)-dicarbmethoxy-dodekahydro-anthracen (XIV bzw. XV)

Etwa 0,25 g des soeben beschriebenen Adduktes werden in 1,5 ccm Chloroform gelöst und tropfenweise mit einer verd. Brom–Chloroform-Lösung versetzt, bis die Bromfarbe eben bestehen bleibt. Dann wird die Lösung auf dem Wasserbade bis zur Sirupdicke eingedunstet, der Rückstand in heißem Essigester aufgenommen und die Lösung in Eis gekühlt. Die hierbei abgeschiedenen Krystalle werden durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Essigester gereinigt und schmelzen bei 199—200° (unkorr.).

4,799, 4,666 mg Subst.: 7,545, 7,350 mg CO_2, 1,610, 1,530 mg H_2O. — 6,801, 13,738 mg Subst.: 5,150, 10,360 mg AgBr.

$C_{18}H_{18}O_7Br_2$	Ber.	C 42,69	H 3,59	Br 31,59
	Gef.	„ 42,90, 42,98	„ 3,76, 3,76	„ 32,23, 32,08

B. Diënsynthese zwischen Furan und Maleïnsäureanhydrid

3,6-Endoxo-Δ^4-tetrahydro-o-phthalsäure-anhydrid

(Δ^4-Dehydro-norcantharidin)

Wird eine Lösung von 1 Mol Maleïnsäureanhydrid in der eben ausreichenden Menge lauwarmem Dioxan unter Umschwenken mit 1 Mol Furan versetzt, so ist die unter erheblicher Wärmeentwicklung verlaufende Reaktion alsbald beendet, und beim Abkühlen scheidet sich eine feste Krystallmasse ab. Diese wird nochmals in 150 ccm heißem Dioxan gelöst und die Lösung — zur Beseitigung unveränderten Maleïnsäureanhydrids — mit 20 ccm Furan vermischt. Am nächsten Tage werden die abgeschiedenen Krystalle abgesaugt und haben den richtigen Schmp.: 125° (unkorr.).

3,6-Endoxo-hexahydro-o-phthalsäure-anhydrid

(Norcantharidin) (XVI)

Unter Abänderung der bisherigen Methode der Hydrierung in Alkohol oder wäßriger Sodalösung[1]) werden 35 g des eben beschriebenen Anhydrids (Schmp. 125°) in 250 ccm reinem Aceton gelöst und nach Zugabe von 1 g feinst pulverisiertem Palladium–Kolloid-Katalysator in üblicher Weise hydriert. Sobald — nach etwa 4 Stunden — die Wasserstoffaufnahme beendet ist, wird vom Katalysator abfiltriert, das Filtrat auf 100 ccm eingedampft, vorsichtig Ligroin (mittel) hinzugefügt und die Lösung abgekühlt. Nach kurzer Zeit hat sich dann eine farblose Substanz abgeschieden, die — nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Aceton-Ligroin — bei 116–117° schmilzt.

3,6-Endoxo-?,?-dibrom-hexahydro-o-phthalsäure-anhydrid

(Dibrom-norcantharidin?) (XVII)

3 g Norcantharidin werden in einem Quarzkolben in 50 ccm warmem Eisessig gelöst und nach Zusatz einer Lösung von

[1]) Vgl. Diss. E. Naujoks, Kiel 1931.

5 g Brom in 40 ccm Eisessig im direkten Sonnenlicht 7 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die ursprünglich rote Lösung, die sich allmählich gelb färbt, wird der Hochvakuumdestillation unterworfen. Nach einem Vorlauf bis 180°, der im wesentlichen aus Eisessig und dessen Bromierungsprodukten besteht, bleibt ein gelbes Öl zurück, dessen Zusammensetzung nicht näher erforscht wurde, weil sich die mit dem erwarteten Dibromid beabsichtigten Reaktionen nicht realisieren ließen.

3,6-Endoxo-hexahydro-o-phthalsäure-monomethylester[1])

Wird 1 g Norcantharidin in kleinen Portionen in eine aus 10 g Nitrosomethylharnstoff dargestellte Diazomethan-Lösung (großer Überschuß) eingetragen, so geht es langsam und unter schwacher Gasentwicklung in Lösung. Überläßt man diese einige Tage sich selbst, so scheidet sich nach einiger Zeit eine geringe Menge eines flockigen Produktes ab, von dem man abfiltriert: Rückstand A, Filtrat B. Die Zusammensetzung des Rückstandes A ist nicht näher untersucht worden. Filtrat B, das grüngelb gefärbt ist, wird tropfenweise mit Eisessig versetzt, bis gerade die gelbe Farbe verschwunden ist. Dann wird die farblose Flüssigkeit an der Luft eingedunstet, wobei eine dickliche, grünlich gefärbte Flüssigkeit zurückbleibt; diese wird mit 2 ccm Wasser verrieben, wobei bis auf eine geringe flockige Ausscheidung eine klare Lösung entsteht. Von dieser wird abfiltriert und das Filter mit 1 ccm Wasser nachgewaschen. Das zunächst ganz klare, gelbliche Filtrat trübt sich alsbald leicht und wird dann über freier Flamme etwa 1—2 Minuten gekocht. Dabei entweicht mit den Wasserdämpfen ein brennbarer Stoff (Äther?, Methylalkohol?). — Wird nun die wäßrige Lösung im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet, so erhält man einen farblosen Sirup, aus dem sich bei weiterem Stehen langsam Krystalldrusen bilden, die aus langen, flachen, spießigen Prismen bestehen. Sie werden zunächst auf Ton abgepreßt und in siedendem Aceton gelöst. Die Lösung wird durch Tierkohle entfärbt, filtriert und das Filtrat vorsichtig mit wenig Ligroin (mittel) versetzt. Dabei scheiden sich warzenförmige Krystalle ab, die nach dem Ab-

[1]) Vgl. Diss. H. J. Nienburg S. 30, Kiel 1932.

pressen auf Ton und Trocknen im Vakuumexsiccator bei 113—114° (unkorr.) schmelzen.

4,895, 4,698 mg Subst.: 9,635, 9,260 mg CO_2, 2,630, 2,570 mg H_2O.

$C_9H_{12}O_5$ Ber. C 53,98 H 6,04 Gef. C 53,70, 53,77 H 6,01, 6,12

3,6-Dijod-hexahydro-o-phthalsäure-monohydrat

Werden 3 g Norcantharidin mit 15 g konz. Jodwasserstoffsäure (D. 1,96) $2^1/_2$ Stunden im Einschlußrohr auf 100° erhitzt, so scheiden sich aus der braunen Lösung beim Stehen große Krystalle ab, die von der Mutterlauge abfiltriert und auf Ton abgepreßt werden. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Essigester–Ligroin schmilzt die Substanz zwischen 180—182° (unkorr.) u. Zers.

5,025, 5,324 mg Subst.: 4,045, 4,420 mg CO_2, 1,270, 1,430 mg H_2O; 0,000, 0,006 mg Rückstand. — 9,909 mg Subst.: 10,390 mg AgJ.

$C_8H_{12}O_5J_2$	Ber.	C 21,72	H 2,74	J 57,44
	Gef.	„ 21,97, 21,65	„ 2,83, 3,01	„ 56,69

C. Diënsynthese zwischen Dimethylfuran und Maleïnsäureanhydrid[1])

3,6-Endoxo-3,6-dimethyl-Δ^4-tetrahydro-o-phthalsäure-anhydrid

(Dehydro-isocantharidin)

Wird eine Lösung von 30 g Maleïnsäureanhydrid in möglichst wenig siedendem Äther noch warm unter ständigem Umschwenken mit 30 g 2,5-Dimethylfuran versetzt, so erwärmt sie sich beträchtlich. Die gelbe Reaktionslösung wird dann 12 bis 24 Stunden sich selbst überlassen, wobei sich gut ausgebildete, harte, säulenförmige Krystalle in reichlicher Ausbeute abscheiden. Für das Gelingen der Operation hat es sich als zweckmäßig erwiesen, von vornherein in konzentrierter Lösung zu arbeiten, da nur so eine schnelle Krystallabscheidung erreicht und eine Braunfärbung der Reaktionslösung vermieden wird. Die ausgeschiedenen Krystalle werden dann mit eisgekühltem Äther gewaschen und noch 2-mal aus ihrer in der Wärme gesättigten Lösung in Äther abgeschieden.

4,526, 5,071 mg Subst.: 10,275, 11,510 mg CO_2, 2,140, 2,430 mg H_2O.

$C_{10}H_{10}O_4$ Ber. C 61,83 H 5,19 Gef. C 61,94, 61,93 H 5,29, 5,36

---

[1]) Vgl. dazu auch: Diels und Alder, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 554 (1929).

3,6-Endoxo-3,6-dimethyl-hexahydro-o-phthalsäure-anhydrid (Isocantharidin) (XIX)

Eine frisch bereitete Lösung von 10 g Dehydro-isocantharidin in 150 ccm abs. Alkohol wird mit 0,1 g fein pulverisiertem Palladium–Kolloid-Katalysator hydriert, wobei die Aufnahme der berechneten Menge von Wasserstoff in 1—2 Stunden beendet ist. Die Anwendung einer größeren Katalysatormenge empfiehlt sich nicht, da sonst eine Komplikation der Hydrierung eintreten kann. Sehr wahrscheinlich liegt dies daran, daß bei Anwendung von wenig Katalysator die bei der Diënsynthese gebildete Doppelbindung in normaler Weise hydriert wird, während bei Benutzung einer großen Katalysatormenge das Diën (in diesem Falle Dimethylfuran) regeneriert und andererseits die diënophile Komponente hydriert wird. Sowohl für den einen wie für den anderen Reaktionsverlauf ist die gleiche Wasserstoffmenge erforderlich! Für diese Annahme spricht, daß bei mehreren Hydrierungen des Dehydro-isocantharidins mit viel Katalysator nicht Isocantharidin, sondern Bernsteinsäure-anhydrid bzw. Bernsteinsäure erhalten worden sind.

Die alkoholische Lösung des Hydrierungsproduktes wird vom Katalysator abfiltriert und im Vakuum über konz. Schwefelsäure eingedunstet. Der Rückstand wird in siedendem Benzin (70—80°) gelöst, die Lösung, falls gelb gefärbt, mit Tierkohle gekocht, sonst ohne weiteres filtriert und der Krystallisation überlassen. Liegt ein noch unreines Produkt vor, so krystallisiert die Substanz zunächst in kleinen, derben Krystallen. Ist dagegen die Verbindung schon ziemlich rein, so scheidet sie sich in langen Nadeln ab. Wird sie noch mehrmals in gleicher Weise aus viel mittelsiedendem Benzin umkrystallisiert, so erhält man sie schließlich in charakteristischen Krystallen von glaswolleartigem Aussehen und vom Schmp. 121,5° (unkorr.).

5,200, 4,737 mg Subst.: 11,695, 10,645 mg CO_2, 2,790, 2,590 mg H_2O.

$C_{10}H_{12}O_4$ Ber. C 61,20 H 6,17 Gef. C 61,33, 61,28 H 6,00, 6,12

Umlagerung des Isocantharidins mit Aluminiumchlorid zur Iso-cantharsäure (XX)

4 g Isocantharidin werden mit 200 ccm Schwefelkohlenstoff und 8 g pulverisiertem, frischem Aluminiumchlorid 12 Stunden

am Rückflußkühler gekocht. Dabei setzt sich in der Höhe des oberen Flüssigkeitsrandes an der Kolbenwand eine dünne krystalline Schicht ab, während sich am Boden des Gefäßes eine mehr oder minder gelbe, kompakte Masse abscheidet. Diese wird von der überstehenden Lösung, welche mitunter flockig getrübt ist, getrennt und mit einer Mischung von 20—30 ccm Wasser und 10 ccm verd. Salzsäure vorsichtig zersetzt. Das hinterbliebene schmutzig-weiße Produkt wird noch vor dem völligen Erkalten mit Äther aus der wäßrig-salzsauren Lösung extrahiert, von dieser im Scheidetrichter getrennt und die wäßrig-salzsaure Schicht nochmals mit Äther ausgeschüttelt. Die beiden Ätherauszüge werden vereinigt und über Calciumchlorid getrocknet. Sind sie stark gelb gefärbt, so müssen sie vorher mit Tierkohle gekocht werden. Ist dagegen die Gelbfärbung nur gering, so wird die Lösung nach dem Filtrieren vom Calciumchlorid bis zur eben beginnenden Krystallausscheidung eingeengt und dann abgekühlt. Die erste Krystallisation liefert ein verhältnismäßig unreines Produkt, dessen Schmelzpunkt — je nach Reinheit — etwa zwischen 195—205° liegt. Zu seiner Reinigung verfährt man folgendermaßen: 0,35 g des Rohproduktes wird in einem Röhrchen im Paraffinbad langsam bis eben über den Schmelzpunkt erhitzt. Sobald die Abspaltung von Chlorwasserstoff beendigt ist, wovon man sich durch Prüfung mit Silbernitratlösung überzeugt, wird der Versuch sofort unterbrochen, weil bei längerem Erhitzen der Substanz durch Verdampfung Verluste eintreten. Die so gewonnene Substanz ist zunächst bräunlich gefärbt, aber bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Essigester erhält man ein farbloses, chlorfreies Produkt, das scharf bei 218° (unkorr.) schmilzt.

5,582, 5,142 mg Subst.: 12,455, 11,530 mg CO_2, 3,140, 2,900 mg H_2O. — 0,010, 0,000 mg Rückstand.

$C_{10}H_{12}O_4$ Ber. C 61,20 H 6,17 Gef. C 61,25, 61,19 H 6,31, 6,31

In der Krystallform ähnelt die Substanz dem Cantharidin außerordentlich, auch der Schmelzpunkt ist derselbe. Der Mischschmelzpunkt mit Cantharidin weist jedoch eine Depression von 20—30° auf. Die physiologische Prüfung auf Cantharidinwirkung nach van Zijp (C. **1917**, II, 304) lieferte ein

negatives Ergebnis. Ebenso die Farbreaktionen nach van Urk (C. **1929**, II, 76) mit p-Dimethylamino-benzaldehyd und nach Klein (C. **1910**, II, 1784) mit Natriumselenit. Auch die mit der Substanz angestellten „Lockversuche" (vgl. K. Görnitz: „Cantharidin als Gift und Anlockungsmittel für Insekten", Sonderdruck der Biologischen Reichsanstalt und des Deutschen Entomologischen Institutes der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft, Berlin-Dahlem, Bd. 4, Nr. 2 vom 25. Mai 1937) bewiesen eindeutig ihre Verschiedenheit von Cantharidin.

„Umlagerung" des Isocantharidins mit Jodwasserstoffsäure in Dihydro-isocantharsäure (XXI)

3 g Isocantharidin werden mit 15 g konz. Jodwasserstoffsäure (D. 1,96) im Einschlußrohr $2^1/_2$ Stunden auf 100° erhitzt. Hierauf wird die Reaktionsflüssigkeit auf dem Wasserbade eingedunstet, der sirupöse Eindampfrückstand in wenig Essigester gelöst, das doppelte Volumen Ligroin hinzugefügt, kurz aufgekocht und die Flüssigkeit der Krystallisation überlassen. Die abgeschiedenen Krystalle werden zweimal aus Wasser umkrystallisiert, sind dann farblos und schmelzen zwischen 229—231° (unkorr.).

5,336, 4,871 mg Subst.: 11,825, 10,805 mg CO_2, 3,360, 3,120 mg H_2O. — 0,008, Spur mg Rückstand.

$C_{10}H_{14}O_4$ Ber. C 60,57 H 7,12 Gef. C 60,54, 60,54 H 7,06, 7,17

D. Diënsynthese zwischen Cyclopentadiën und Pyrocinchonsäureanhydrid[1])

3,6-Endomethylen-1,2-dimethyl-Δ^4-tetrahydro-o-phthalsäureanhydrid

10 g frisch „depolymerisiertes" Cyclopentadiën werden mit 10 g Pyrocinchonsäureanhydrid und 6 ccm Benzol 5 Stunden im Einschlußrohr auf 100° erhitzt. Die beim Abkühlen abgeschiedenen Krystalle werden dann abgesaugt und auf Ton von öligen Bestandteilen abgepreßt. Zur Beseitigung von unverändertem Pyrocinchonsäureanhydrid wird das Rohprodukt in einem Destillationskolben so lange mit Wasserdampf behandelt, bis das in der Wärme anfänglich ölige Produkt wieder

[1]) Vgl. dazu auch: Diels u. Alder, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 554 (1929).

erstarrt. Es wird dann nach dem Abkühlen des Kolbeninhaltes auf Ton abgepreßt, durch Umkrystallisieren aus Ligroin (mittel) gereinigt und so vom Schmp. 153—155° gewonnen.

5,227, 5,203 mg Subst.: 13,195, 13,130 mg CO_2, 2,890, 2,930 mg H_2O.

$C_{11}H_{12}O_3$ Ber. C 68,72 H 6,29 Gef. C 68,88, 68,84 H 6,19, 6,30

3,6-Endomethylen-1,2-dimethyl-hexahydro-o-phthalsäureanhydrid

Werden 2,5 g des im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Adduktes in 100 ccm reinem Aceton mit etwa 0,5 g Palladium–Kolloid-Katalysator hydriert, so ist die Hydrierung in $6\,^1/_2$ Stunden beendet. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators und Einengen der Lösung auf dem Wasserbade erstarrt das zurückbleibende Öl krystallinisch. Zur Reinigung wurde die Substanz in siedendem Ligroin (mittel) gelöst, mit Tierkohle aufgekocht und schied sich dann aus dem Filtrat in schönen Krystallen vom Schmp. 203—204° aus. Zur Analyse wurde eine noch zweimal aus Ligroin umkrystallisierte Probe verwendet.

4,897, 4,626 mg Subst.: 12,205, 11,540 mg CO_2, 3,090, 3,010 mg H_2O.

$C_{11}H_{14}O_3$ Ber. C 68,00 H 7,27 Gef. C 68,01, 68,06 H 7,06, 7,28

3,6-Endomethylen-1,2-dimethyl-4,5-dibrom-hexahydro-o-phthalsäure-anhydrid

Eine Lösung von 0,5 g des Adduktes Cyclopentadiën-Pyrocinchonsäureanhydrid in 2 ccm Eisessig wird mit einem geringen Überschuß von Brom in Eisessig kurz aufgekocht. Die Lösung wurde dann mit Wasser gefällt und nochmals zum Sieden erhitzt, wobei sich der zunächst äußerst fein verteilte Niederschlag gut absetzte. Er wurde nach dem Absaugen und Trocknen durch wiederholtes Umkrystallisieren aus mittelsiedendem Ligroin in prächtigen kleinen Krystallrosetten vom Schmp. 160—162° (unkorr.) gewonnen.

4,763, 5,085 mg Subst.: 6,610, 7,080 mg CO_2, 1,460, 1,600 mg H_2O. — 5,419 mg Subst.: 5,740 mg AgBr.

$C_{11}H_{12}O_3Br_2$	Ber.	C 37,51	H 3,44	Br 45,42
	Gef.	„ 37,87, 37,98	„ 3,43, 3,52	„ 45,15

3,6-Endomethylen-1,2-dimethyl-Δ^4-tetrahydro-o-phthalsäure

1,9 g des Adduktes Cyclopentadiën–Pyrocinchonsäureanhydrid werden mit einer Lösung von 2 g KOH in 50 ccm Wasser und 2,1 g $KMnO_4$ in 50 ccm Wasser $2^1/_2$ Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Dann wird vom ausgeschiedenen Braunstein filtriert, das braune kolloidale Filtrat mit Salzsäure angesäuert und aufgekocht. Nach 2-stündigem Stehen hat sich ein brauner Niederschlag abgesetzt, und in der klaren Lösung schwimmen Krystallflocken. Nach nochmaligem Aufkochen wird siedendheiß filtriert, das klare, gelbe Filtrat eingeengt, abgekühlt und nach einiger Zeit der ausgeschiedene Niederschlag abfiltriert. Er erwies sich als unverändertes Addukt. Das gelbe Filtrat wird in einer Porzellanschale bis fast zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Aceton ausgezogen und der Acetonauszug mit Calciumchlorid getroknet. Nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Filtrat mit Tierkohle gekocht, filtriert, eingeengt und der Krystallisation überlassen. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt eine gelbe, schmierige Krystallisation, die auf Ton abgepreßt, abermals in Aceton gelöst, und mit Tierkohle behandelt wird. Nachdem dann die nach dem Filtrieren noch immer gelbliche Lösung eingeengt und mit mittelsiedendem Ligroin versetzt war, wurde sie im Kühlschrank der Krystallisation überlassen. Dabei verdunstete allmählich das Lösungsmittel, und es schieden sich gut ausgebildete, plattenförmige Krystalle ab, die aus mittelsiedendem Ligroin umkrystallisiert, bei 185—187° schmelzen.

4,731, 5,297 mg Subst.: 10,950, 12,275 mg CO_2, 2,890, 3,250 mg H_2O.

$C_{11}H_{14}O_4$ Ber. C 62,82 H 6,72 Gef. C 63,15, 63,22 H 6,83, 6,87

Nach dem Ergebnis der Analyse handelt es sich also nicht um ein Oxydationsprodukt des Adduktes, sondern um die ihm entsprechende, durch Verseifung entstandene Dicarbonsäure.

E. Diënsynthese zwischen Cyclopentadiën und Tetrolsäure-äthylester

1,4-5,8-Di-endomethylen-$\Delta^{2,6}$-9-methyl-10-carbäthoxy-hexalin (XXII)

Wird ein Gemisch von 13,2 g frisch dargestelltem Cyclopentadiën und 22,4 g Tetrolsäure-äthylester $7^1/_2$ Stunden im Ein-

schlußrohr auf 145° erhitzt, so bildet der Rohrinhalt eine gelbe Flüssigkeit, die nicht mehr nach Cyclopentadiën riecht. Bei ihrer Destillation im Vakuum der Wasserstrahlpumpe geht nach kurzem Vorlauf, der wohl im wesentlichen unveränderten Tetrolsäureester darstellt, zwischen 85—135° ein farbloses dickflüssiges Destillat, zwischen 135—185° etwa 4 ccm eines zähflüssigen Öles über. Diese Fraktion wurde nochmals im Hochvakuum (bei 1,5 mm Druck) destilliert, wobei sie — nach einem Vorlauf zwischen 135—152° — als gelbes Öl überging, dessen analytische Werte die folgenden sind:

4,308, 5,059 mg Subst.: 12,345, 14,490 mg CO_2, 3,100, 3,660 mg H_2O.

$C_{16}H_{20}O_2$	Ber.	C 78,68	H 8,19
	Gef.	„ 78,06, 78,12	„ 8,05, 8,10

Das bei der Hydrierung dieser Verbindung entstehende Produkt wurde wegen des ihm anhaftenden, außerordentlich durchdringenden und widerwärtigen Geruches nicht näher studiert.

F. Diënsynthese zwischen Dimethylfuran und Acetylen

Hexen-(3)-dion-(2,5). (Diacetyl-äthylen) (XXV)

In 96 g siedendes 2,5-Dimethylfuran leitet man 10 Stunden lang einen lebhaften Strom von Acetylen ein und destilliert dann das nicht umgesetzte Dimethylfuran ab. Bei der Destillation des Rückstandes i. V. geht zunächst — unter normalem Sieden — ein farbloses Destillat über. Im weiteren Verlauf der Destillation beginnt jedoch der Kolbeninhalt unter Gasentwicklung stark zu schäumen (Zersetzung des Adduktes?), und gegen Ende destilliert ein gelbes Öl über, aus dem sich schon im Ansatzrohr Krystalle abscheiden. Die Krystallisation wird durch Eiskühlung vervollständigt, die Krystallmasse auf Ton abgepreßt, durch wiederholtes Umkrystallisieren aus mittelsiedendem Ligroin gereinigt und schließlich in langen Nadeln vom Schmp. 76—78° erhalten. Beim Arbeiten mit dieser Substanz ist Vorsicht geboten, da sie auf der Haut starke Entzündungen hervorruft!

5,294, 5,412 mg Subst.: 12,455, 12,725 mg CO_2, 3,320, 3,390 mg H_2O.

$C_6H_8O_2$	Ber.	C 64,25	H 7,19
	Gef.	„ 64,20, 64,14	„ 7,02, 7,01

G. Weitere Versuche zur Synthese des Cantharidins

I. Neue Versuche zur Anlagerung von Pyrocinchonsäureanhydrid an Furan

1. Unter Verwendung von Katalysatoren

Trotz der Mißerfolge verschiedener Autoren[1]), die das gleiche Ziel im Auge gehabt hatten, wurde die direkte Vereinigung von Furan mit Pyrocinchonsäureanhydrid nach neuen Methoden nochmals versucht. Die eingeschlagenen Verfahren sollen nicht im einzelnen geschildert werden. Es sei nur hervorgehoben, daß die Reaktion zwischen den genannten Partnern unter Zusatz von Lithium, Lithiumäthylat, Salzsäure, Oxalsäure, Ameisensäure, Essigsäure-anhydrid, Chlorzink, Zinn-IV-chlorid, Borsäure und von zahlreichen anderen Stoffen in den verschiedensten Lösungsmitteln und bei den verschiedensten Temperaturen studiert worden ist. In keinem der genannten Fälle wurde indessen auch nur andeutungsweise die Bildung des erwarteten Adduktes beobachtet.

2. Unter gleichzeitiger Druckhydrierung bei Gegenwart von PtO_2[2])

10 g Pyrocinchonsäureanhydrid, 100 g Furan, 2,1 g PtO_2 werden in einer Schüttel-Druck-Hydrierapparatur bei zunächst schwachem Vakuum und ohne Wasserstoffzufuhr unter lebhaftem Schütteln auf 130° erhitzt, wobei der Druck auf 8 Atm. steigt. Nachdem in dieser Weise mehrere Stunden erhitzt worden ist, wird das Gemisch nach dem Abkühlen auf 60° unter 18 Atm. Wasserstoffdruck gesetzt. Der Druck fällt 5-mal sehr schnell auf 14 Atm., wird aber nach jedem Abfall durch Wasserstoffzufuhr wieder auf 18 Atm. ergänzt. Nachdem der Wasserstoffdruck ziemlich konstant (17 Atm.) geworden ist, wird die Temperatur schließlich auf 190° gesteigert, wobei der Druck auf 30 Atm. steigt. Zum Zwecke des gefahrlosen Öffnens

---

[1]) Vgl. dazu K. Ehlermann, Diss. Münster 1928; H. W. Bersch, Diss. Münster 1930; Iyer u. Guha, J. Indian Inst. of Science, Serie A, 14, 31—39 (1931); Pai u. Guha, J. Indian chem. Soc. 11, 231—237, Indian Inst. of Science.

[2]) Vgl. dazu auch: H. J. Nienburg, Diss. Kiel 1932.

wird der Wasserstoff in der Weise entfernt, daß man die Apparatur 3-mal unter einen CO_2-Druck von 18 Atm. bringt und den Druck 2-mal auf 1,5 Atm., das letzte Mal bis zum Druckausgleich abfallen läßt. — Beim Aufarbeiten des Ansatzes wurde neben hydrierten Furanen Pyrocinchonsäureanhydrid unverändert zurückerhalten.

II. Kondensationsversuche zur Bildung des Cantharidinringes aus Furan und Dimethyl-dichlor-bernsteinsäure-anhydrid

a) Kondensationsmittel: Pyridin

2 g Dimethyl-dichlor-bernsteinsäure-anhydrid, 10 ccm Furan und 20 ccm Pyridin puriss. werden $14^1/_2$ Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das Reaktionsprodukt wird dann durch Destillation im Vakuum vom überschüssigen Furan und Pyridin befreit, der ziemlich viskose Rückstand mit verd. Schwefelsäure angesäuert und die saure Lösung mit Äther 2-mal ausgeschüttelt. Die Ätherauszüge werden über Calciumchlorid getrocknet, filtriert und eingedunstet. Der dabei verbleibende Rückstand läßt sich aus Wasser umkrystallisieren und bildet dann prachtvolle Krystalle vom Schmp. 68—69°.

4,614, 5,002 mg Subst.: 7,570, 8,200 mg CO_2, 2,160, 2,300 mg H_2O: 0,000, Spur mg Rückstand.

$C_5H_7O_2Cl$	Ber.	C 44,61	H 5,24	Cl 26,36
	Gef.	„ 44,76, 44,73	„ 5,24, 5,15	„ 25,79

b) Kondensationsmittel: Methylalkoholisches Kali

2 g Dimethyl-dichlor-bernsteinsäure-anhydrid, 10 g KOH in 50 ccm Methanol und 10 ccm Furan werden 11 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Während des Versuchs werden 4-mal weitere je 5 ccm Furan hinzugefügt. Von den nach beendigter Reaktion abgeschiedenen — aus KCl bestehenden — Krystallen wird abfiltriert und das Filtrat aufgearbeitet. Dabei wurde dasselbe Produkt, wie unter a) beschrieben, erhalten (Schmelzpunkt 65—66°).

4,675 mg Subst.: 7,715 mg CO_2, 2,200 mg H_2O.

$C_5H_7O_2Cl$	Ber.	C 44,61	H 5,24	Cl 26,36
	Gef.	„ 45,01	„ 5,27	„ —

III. Versuche zur Bildung des Cantharidinringes durch Austauschreaktionen

1. (Dehydro-norcantharidin)-(Cyclopentadiën-Pyrocinchonsäure-anhydrid)

Werden 0,65 g Dehydro-norcantharidin und 0,75 g des Adduktes Cyclopentadiën-Pyrocinchonsäure-anhydrid in einem Reagenzglas im Paraffinbad langsam erhitzt, so schmilzt das Gemisch nach vorhergehendem Sintern zwischen 117—120° unter lebhafter Gasentwicklung. Nachdem man die Temperatur einige Zeit konstant auf 120° gehalten hat, wird sie allmählich bis auf 140° gesteigert. Nach dem Erstarren wird dann die Masse mit 2 ccm Äther verrührt, wobei ein Teil in Lösung geht, ein anderer ungelöst bleibt. Die Aufarbeitung ergibt eine Substanz vom Schmelzpunkt etwa 152° (Addukt Cyclopentadiën-Pyrocinchonsäure-anhydrid), eine vom Schmp. 125° (Dehydro-norcantharidin), und endlich ein Gemisch, das zwischen 58—96° schmilzt und vermutlich aus Maleïnsäure- und Pyrocinchonsäure-anhydrid besteht.

2. Norcantharidin-Pyrocinchonsäure-anhydrid

Werden 3 g Norcantharidin und 7 g Pyrocinchonsäureanhydrid im Quarzkolben mit Steigrohr 15 Minuten lang zum Sieden erhitzt, so erstarrt die Substanz nach dem Erkalten zu einer gelbbraunen Masse, die im Vakuum destilliert wird. Der hierbei zuerst übergehende farblose Anteil erweist sich als unverändertes Pyrocinchonsäure-anhydrid. Die bei höherer Temperatur destillierende gelbstichige Restfraktion besteht aus Norcantharidin, das daraus durch Umkrystallisieren aus Aceton-Ligroin in reinem Zustand erhalten wird.

3. (Norcantharidin)-(Hydrierungsprodukt: Cyclopentadiën-Pyrocinchonsäureanhydrid)

1 g Norcantharidin und 1,15 g des hydrierten Cyclopentadiën-Adduktes werden mit 20 ccm Anisol 3 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Hierauf wird die klare Flüssigkeit mit wenig mittelsiedendem Ligroin versetzt und abgekühlt. Die ausgeschiedenen Krystalle bestehen aus Norcantharidin. Aus dem Filtrat scheiden sich innerhalb von 4 Tagen Krystalle ab, die

nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 204° schmelzen und mit dem Hydrierungsprodukt des Adduktes Cyclopentadiën-Pyrocinchonsäure-anhydrid identisch sind.

H. Indifferenz von Cantharidin gegen Aluminiumchlorid

2 g Cantharidin (Schmp. 213—215°, Präparat Merck, Darmstadt. Erg. B. 5, Ph. Helv. V) werden mit 150 ccm Schwefelkohlenstoff und 5 g pulverisiertem Aluminiumchlorid 14 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Die Aufarbeitung des Ansatzes geschieht genau in der beim Umlagerungsversuch des Isocantharidins geschilderten Weise. Dabei ergibt sich, daß das Cantharidin nicht verändert worden ist. Der Mischschmelzpunkt des zurückgewonnenen Produktes mit dem des verwendeten Cantharidins zeigt keine Depression.

Mitteilung aus dem Institut für Organische Chemie und Chemie der Kohle an der Bergakademie Freiberg/Sa.

Darstellung des 4-Nitronaphthylamin-1

Von **H. Goldhahn**

(Eingegangen am 10. Juli 1940)

Die in der Literatur angeführten zahlreichen Möglichkeiten zur Darstellung dieses Körpers sind umständlich und zeitraubend. Die von Angeli[1]) erwähnte Einwirkung von Hydroxylamin bei Gegenwart von Natriumäthylat auf 1-Nitronaphthalin ist leider ohne genaue Angabe der Reaktionsbedingungen. Nun hat Meisenheimer bei der Einwirkung von Hydroxylamin und methylalkoholischem Kali auf 1-Nitronaphthalin das 2-Nitronaphthylamin-1 in guter Ausbeute erhalten[2]). Hierbei tritt also entgegen der allgemeinen Substitutionsregel, wonach bei aromatischen Kernen die Nitrogruppe den neu eintretenden Substituenten ohne Rücksicht auf seine Natur in die m-Stellung dirigiert, die Aminogruppe entweder in die o- oder in die p-Stellung ein. Meisenheimer nahm daher an, daß bei dieser Umsetzung eine Reihe von Zwischenprodukten eine Rolle spielen, wie z. B. komplizierte Alkalisalze. Der Versuch, diese Methode nach den Angaben Meisenheimers auch auf das 2-Nitronaphthalin zu übertragen, führte zunächst nicht zum Ziele. Jedoch wurde das gesuchte 4-Nitronaphthylamin-1 in großer Reinheit und mit befriedigender Ausbeute gewonnen, wenn folgende Arbeitsbedingungen genau eingehalten wurden: 4 g des nach Piria[3]) dargestellten 1-Nitro-

[1]) Angeli, C. **1899**, II, 371; R. A. L. 8, II, 30; Gazz. chim. ital. 31, 27 (1901).

[2]) Meisenheimer u. Patzig, Ber. d. dtsch. chem. Ges. **39**, 2541 (1906).

[3]) Piria, Liebigs Ann. Chem. **78**, 32 (1851).

naphthalins und 10 g feinst gepulvertes Hydroxylaminchlorhydrat löst man in 250 ccm 96 %-igem Alkohol. Zu der auf 50° abgekühlten Lösung gibt man in einem Guß die noch heiße, aber filtrierte Lösung von 20 g Ätzkali in 100 g Methylalkohol und schüttelt kräftig. Dabei ändert sich die gelbe Farbe der Lösung schnell über Grün nach Orange, wobei es gleichzeitig zu einer starken Abscheidung von Kaliumchlorid kommt. Nach dem Absitzenlassen hat die Flüssigkeit eine braunrote Farbe angenommen. Man läßt vollends erkalten, löst das Kaliumchlorid in der gerade notwendigen Menge Wasser und stellt für einige Stunden beiseite. Danach filtriert man und verdünnt das Filtrat mit sehr viel Wasser. Sofort fällt ein dicker Brei orangefarbener verfilzter Nädelchen aus, der abgesaugt und scharf getrocknet wird. Das so erhaltene rohe 4-Nitronaphthylamin-1 enthält stets noch 1-Nitronaphthalin, das man durch Behandeln mit reinem Schwefelkohlenstoff entfernen kann. Das so gereinigte Produkt krystallisiert man dann aus verd. Salzsäure um, in der es leichter löslich ist als in reinem Wasser. Beim Erkalten schießt es in prächtig goldorangenen seidigen Nädelchen vom Schmp. 192° (korr.) an, während Angeli 195°, Liebermann 190° [1]) und Casale 194—195° [2]) angeben. Die Ausbeute ist nach dieser Methode auch bei genauer Einhaltung der Arbeitsbedingungen stets schwankend, jedoch immer höher als 60 %. Dagegen ist das erhaltene 4-Nitronaphthylamin-1 von großer Reinheit, wie die nachstehende Analyse beweist.

0,0194 g Subst.: 2,06 ccm 0,1 n-HCl. [N-Bestimmungen nach Ter Meulen-Heslinga [3]).]

$C_{10}H_8N_2O_2$ Ber. N 14,89 Gef. N 14,87

---

[1]) Liebermann, Liebigs Ann. Chem. **183**, 232 (1876).

[2]) Casale, Gazz. chim. ital. **45**, II, 403 (1915).

[3]) Weygand, Organ.-chem. Experimentierkunst, Leipzig 1938, S. 616.

Register

für Journal für praktische Chemie

Neue Folge, Band 155 und 156

Autorenregister

Anschütz, Ludwig u. Annemarie Ungar, Über die Einwirkung von Kalium auf Benzpinakol, gelöst in siedendem Äther unter Stickstoff **156**, 38.

Arnold, Herbert, s. Theodor Wagner-Jauregg.

Back, Stephan, s. Hans Waldmann.

Beck, G., Über eine räumlich-energetische Ursache der Komplexbildung **156**, 227.

Benndorf, O. s. Alois Zinke.

Bernhauer, Konrad u. Irmgard Skudrzyk, Über die Darstellung von Diphenyl-dimethyl-polyenen **155**, 310.

Bock, Hans u. Ruth Einsele, Über den Aufbau und die Molekülgröße des Flachspektins **155**, 225.

Busch, M., Wilhelm Weber u. Hans Zink, Katalytische Hydrierung von Alkylhalogeniden **155**, 163.

Diels, Otto u. Sigurd Olsen, Über synthetische Versuche in der Reihe des Cantharidins, Nor- und Isocantharidins (XXXV. Mitteilung über Diënsynthesen) **156**, 285.

Diels, Otto u. Wolfgang Ernst Thiele, Zur Kenntnis der durch Pyridin bewirkten Polymerisationsvorgänge. IV. Mitteilung: Phenanthrenchinon, Pyridin und Fructose **156**, 186. — Phenanthridin und Acetylen-dicarbonsäureester. 34. Mitteilung über Dien-Synthesen **156**, 195.

Dilthey, W., G. Hurtig u. H. Passing, Die Einwirkung von Nitrosoarylen auf Cyclone. Darstellung von Pentaphenylpyrrol **156**, 27.

Dreweny, R. s. Alois Zinke.

Einsele, Ruth s. Hans Bock.

Ferber, Erwin u. Gotthard Schmolke, Synthese des 5-Methoxy-isatins **155**, 234.

Gabler, R. s. C. Weygand.

Garzuly-Janke, R., Über das Hefemannan **156**, 45.

Goldhahn, H., Darstellung des 4-Nitronaphthylamin-1, **156**, 315.

Hanus, Franz, Die Kondensation von o-Kresol mit Formaldehyd in alkalischer Lösung **155**, 317.

Hanus, Franz s. Alois Zinke.

Heinrich, E. s. P. Pfeiffer.

Hindenburg, Klaus-Günther s. Hans Waldmann.

Hippchen, Hermann s. Theodor Wagner-Jauregg.

Hönel, Herbert s. Alois Zinke.

Hückel, Walter u. Elmar Wilip, Die Verwendung von Methylbromid an Stelle von Methyljodid bei der Zerewitinoff-Bestimmung **156**, 95.

Hurtig, G. s. W. Dilthey.

Husemann, E., Über die Konstitution von Holzpolyosen. 239. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen **155**, 13. — Über die Konstitution von Salepmannan **155**, 241.

Husemann, E. u. H. Ruska, Versuche zur Sichtbarmachung von Glykogenmolekülen **156**, 1.

Krebs, H. s. P. Pfeiffer.

Kühn, Martin, Über die Stabilisierung von Ketoverbindungen durch Acetalisierung **156**, 103.

Lantzsch, B. s. H. Staudinger.

Lohmann, Heinrich, Über die Viscosität von Acetylcellulose-lösungen **155**, 299.

Mauthner, F., Die Synthese des Acetylderivats des Primulaverosids, des Glucosids, des gebräuchlichen Himmelschlüssels (Primula officinalis) **156**, 150. — Die Synthese des 3-Methylpyrogallolaldehyds **156**, 154.

Müller, Arno, Über terpenchromogene bzw. terpenochrome Verbindungen. III. Mitteilung: Eigenschaften der EM-Farbsalze aus Absinth- und Kamillenöl **156**, 179.

Nordt, E. s. G. V. Schulz.

Olsen, Sigurd s. Otto Diels.

Passing, H. s. W. Dilthey.

Pfeiffer, P. u. E. Heinrich, Synthese der inaktiven Brasilsäure **156**, 241.

Pfeiffer, P. u. H. Krebs, Zur Stereochemie innerkomplexer Kupfersalze **155**, 77.

Pflugmacher, Dietrich s. R. Schwarz.

Ruska, H. s. E. Husemann.

Schmidt, H. s. H. Staudinger.

Schmolke, Gotthard s. Erwin Ferber.

Schreiber, H. s. A. Sonn.

Schulz, G. V. u. E. Nordt, Fraktionierung polymolekularer Stoffe durch Verteilung zwischen zwei flüssigen Phasen **155**, 115.

Schwarz, Robert u. Dietrich Pflugmacher, Pyrogene Kohlenwasserstoffsynthesen im Abschreckrohr **156**, 205.

Skudrzyk, Irmgard s. Konrad Bernhauer.

Sohn, A. W. s. H. Staudinger.

Sonn, A. u. H. Schreiber, Zur Kenntnis der Dihydroresorcine **155**, 65.

Staudinger, H., Über niedermolekulare und makromolekulare Chemie **155**, 1. — Über makromolekulare Verbindungen. 252. Mitteilung: Über den Molekülbegriff in der niedermolekularen und makromolekularen Chemie **156**, 11.

Staudinger, H. u. B. Lantzsch, Über den makromolekularen Bau des Lichenins **156**, 65.

Staudinger, H. u. H. Schmidt, Über makromolekulare Verbindungen. 241. Mitteilung: Über Polyester **155**, 129.

Staudinger, H. u. A. W. Sohn, Über makromolekulare Verbindungen. 242. Mitteilung: Über native und umgefällte Cellulosen und deren Nitrate **155**, 177.

Staudinger, H. u. H. Warth, Über die Konstitution von hochpolymeren Kunststoffen **155**, 261.

Staudinger, H. u. F. Zapf, Über makromolekulare Verbindungen. 255. Mitteilung: Über das Cellulosexanthogenat **156**, 261.

Thiele, Wolfgang Ernst s. Otto Diels.

Turba, Fritz s. Ernst Waldschmidt-Leitz.

Ungar, Annemarie s. Ludwig Anschütz.

Vogel, K. s. C. Weygand.

Wagner-Jauregg, Theodor, Herbert Arnold u. Hermann Hippchen, Die Darstellung höherer Alkylrhodanide **155**, 216. — (Nachtrag) **156**, 260.

Waldschmidt-Leitz, Ernst u. Fritz Turba, Verfahren der Trennung von Peptidgemischen **156**, 55.

Waldmannn, Hans u. Klaus-Günther Hindenburg, Über ms-Benzacridan-Abkömmlinge **156**, 157.

Warth, H. s. H. Staudinger.

Weber, Wilhelm s. M. Busch.

Weygand, C., Über die Chlorierung des Anisols **155**, 342.

Weygand, C. u. R. Gabler, Die höheren Homologen der Azophenol-Azoxyphenol- und Azomethinphenoläther **155**, 332.

Wilip, Elmar s. Walter Hückel.

Zapf, F. s. H. Staudinger.

Ziegler, Erich s. Alois Zinke.

Zink, Hans s. M. Busch.

Zinke, Alois, Franz Hanus u. Erich Ziegler, Über die Kondensation tert. alicylischer Chlorverbindungen mit Phenol **156**, 169.

Zinke, Alois u. Herbert Hönel, Über die Kondensation des Dipentendihydrochlorids mit Phenol **156**, 97.

Sachregister

Acetessigester und 1,4-Butylenglykol (M. Kühn) **156**, 136.

Acetessigester-äthylenketal (Verseifung des . . .) (M. Kühn) **156**, 136.

Acetessigester-1,3-butylen-ketal (Alkalische Verseifung des . . .) (M. Kühn) **156**, 136.

Acetylcellulose-Lösungen (Über die Viscosität von . . .) (H. Lohmann) **155**, 299.

Acetylderivat des Primulaverosids (Die Synthese des . . . , des Glucosids des gebräuchlichen Himmelschlüssels (Primula officinalis) (F. Mauthner) **156**, 150.

Acetylen (Diënsynthese zwischen Dimethylfuran und . . .) (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 310.

Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester (Diënsynthesen zwischen Furan und . . .) (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 293.

Acetylen-dicarbonsäureester (O. Diels u. W. E. Thiele) **156**, 195.

p-Alkoxybenzal-p-alkylanilin (Weygand u. Gabler) **155**, 340.

p-Alkoxybenzal-p-aminozimtsäureäthylester (Weygand u. Gabler) **155**, 341.

p-Alkoxybenzaldehyd (Weygand u. Gabler) **155**, 338.

Alkylhalogenide (Katalytische Hydrierung von . . .) (M. Busch u. Mitarb.) **155**, 163.

Alkylrhodanide (Die Darstellung höherer . . .) (Th. Wagner-Jauregg, H. Arnold u. H. Hippchen) **155**, 216; (Nachtrag) (Th. Wagner-Jauregg u. Mitarb.) **156**, 260.

1-o-Aminoanilino-2,3-benz-anthrachinon (Waldmann u. Hindenburg) **156**, 162.

Anisol (Über die Chlorierung des . . .) (C. Weygand) **155**, 342.

Anisoldampf (Chlorierung von . . . bei gewöhnlichem Druck) (C. Weygand) **155**, 343.

Arabo-Galaktan (aus Lärchenholz) (E. Husemann) **155**, 49.

Äthylenketal des Acetondicarbonsäureesters (M. Kühn) **156**, 139.

Äthylen-ketal des β-Acetyl-äthylcyanessigsäure-methylesters (M. Kühn) **156**, 148.

Äthylen-ketal des β-Acetyl-äthylmalonsäure-diäthylesters (M. Kühn) **156**, 147.

Äthylen-ketal des Acetyl-bernsteinsäure-diäthylesters (M. Kühn) **156**, 148.

Äthylen-ketal des γ-Acetyl-buttersäure-äthylesters (M. Kühn) **156**, 143.

Äthylenketal des α-Acetyl-glutarsäurediäthylesters (M. Kühn) **156**, 141.

Äthylen-ketal des α-Acetyl-glutarsäure-methyl-äthylesters (M. Kühn) **156**, 142.

Äthylen-ketal des Benzylacetessigesters (M. Kühn) **156**, 139.

Äthylen-ketal des Brenztraubensäureäthylesters (M. Kühn) **156**, 143.

Äthylen-ketal des ω-Bromacetophenons (M. Kühn) **156**, 121.

Äthylen-ketal des ω-Chloracetophenons (M. Kühn) **156**, 119.

Äthylen-ketal des β-Cyclohexylaminoäthyl-methyl-ketons (M. Kühn) **156**, 133.

Äthylen-ketal des β-Cyclohexyl-β-äthylamino-äthyl-methyl-ketons (M. Kühn) **156**, 131.

Äthylen-ketal des α-Cyclohexylmethyl-aminomethyl-cyclohexanons (M. Kühn) **156**, 132.

Äthylen-ketal des Diaceton-äthylamins (M. Kühn) **156**, 134.

Äthylen-ketal des β-Diäthylamino-äthyl-methyl-ketons (M. Kühn) **156**, 130.
Äthylen-ketal des γ-Diäthylamino-propyl-methyl-ketons (M. Kühn) **156**, 129.
Äthylen-ketal des Dibromacetons (M. Kühn) **156**, 123.
Äthylen-ketal des Dichloracetons (M. Kühn) **156**, 124.
Äthylen-ketal des Dodecylacetessigesters (M. Kühn) **156**, 140.
Äthylen-ketal der Dodecyl-acetessigsäure (M. Kühn) **156**, 140.
Äthylen-ketal des Lävulinsäure-äthylesters (M. Kühn) **156**, 143.
Äthylen-ketal des Monobromacetons (M. Kühn) **156**, 123.
Äthylen-ketal des Monochloracetons (M. Kühn) **156**, 123.
Äthylen-ketal der Phenyl-formylessigsäure (M. Kühn) **156**, 144.
Äthylen-ketal des Phenyl-formylessigsäure-äthylesters (M. Kühn) **156**, 144.
Äthylen-ketal des Phenyl-formylessigsäurebutylesters (M. Kühn) **156**, 144.
p-Azomethinphenoläther (Weygand u. Gabler) **155**, 339.
Azomethinphenoläther (Die höheren Homologen der . . .) (C. Weygand u. R. Gabler) **155**, 332.
Azophenoläther (Die höheren Homologen der . . .) (C. Weygand u. R. Gabler) **155**, 332.
p-Azophenol-di-n-alkyläther (Weygand u. Gabler) **155**, 335.
Azoxyphenoläther (Die höheren Homologen der . . .) (C. Weygand u. R. Gabler) **155**, 332.

ms-**B**enzacridan-Abkömmlinge (Waldmann u. Hindenburg) **156**, 157.
1-(2,3-Benz-anthrachinonylen-1,4)-1,2,3-dibenzo-triazol (Waldmann u. Hindenburg) **156**, 162.
1-(2,3-Benz-anthrachinonylen-1,4)-di(lin-naphtho-triazol-chinon-8,9) (Waldmann u. Hindenburg) **156**, 166.
1(3).(2,3-Benz-anthrachinonylen-1,4)-di-(naphtho-1′,2′:4,5-triazol) (Waldmann u. Hindenburg) **156**, 164.
1-(2,3-Benz-anthrachinonyl-1)-1,2,3-benzotriazol (Waldmann und Hindenburg) **156**, 162.
1(3)-(2,3-Benz-anthrachinonyl-1)-(naphtho-1′,2′:4,5-triazol) (Waldmann u. Hindenburg) **156**, 164.
1-(2,3-Benz-anthrachinonyl-1)-lin-naphtho-triazol-chinon-8,9) (Waldmann u. Hindenburg) **156**, 166.
2,3-Benz-coeramidonin (Waldmann u. Hindenburg) **156**, 161.
Benzil-mono-o-oxy-anil (P. Pfeiffer u. H. Krebs) **155**, 108.
Benzoyl-acetyl-mannan (E. Husemann) **155**, 45.
Benzoyl-acetyl-mannan (Osmotische Molekulargewichtsbestimmungen an . . .) (E. Husemann) **155**, 47.
Benzoyl-acetyl-mannan (Viscositätsmessungen an . . .) (E. Husemann) **155**, 48.
Benzpinakol (Einwirkung von Kalium auf . . ., gelöst in siedendem Äther und Stickstoff) (L. Anschütz u. A. Ungar) **156**, 38.
Benzyl-acetyl-xylan (Gewinnung und Untersuchung von unabgebautem . . .) (E. Husemann) **155**, 35.
Bis-äthylen-ketal des Methylen-bis-acetessigesters (M. Kühn) **156**, 147.
Bis-äthylen-ketal des Phenacyl-acetessigesters (M. Kühn) **156**, 144.
Bis-äthylen-ketal der Phenacyl-acetessigsäure (M. Kühn) **156**, 145.
N,N′-Bis-(4-methoxyphenyl)-thioharnstoff (E. Ferber und G. Schmolke) **155**, 238.
Brasilsäure (Synthese der inaktiven . . .) (P. Pfeiffer u. E. Heinrich) **156**, 241.
2-Bromanthrachinon (M. Busch u. Mitarb.) **155**, 166.
1-Brombenzanthron (M. Busch u. Mitarb.) **155**, 168.
7-Bronchinolin (M. Busch u. Mitarb.) **155**, 169.
1,3-Butylen-ketal des β-Diäthylamino-äthyl-methyl-ketons (M. Kühn) **156**, 131.

Bz-1-o-Aminoanilino-benzanthron (Waldmann u. Hindenburg) **156**, 167.
1-(Bz-1-Benzanthronyl)-1,2,3-benzotriazol (Waldmann u. Hindenburg) **156**, 167.
Bz-3(CO)-3-Benzoylen-1,2-benzocarbazol (Waldmann u. Hindenburg) **156**, 168.
Bz-1-o-Nitranilino-benzanthron (Waldmann u. Hindenburg) **156**, 166.

Cantharidin (Über synthetische Versuche in der Reihe des ..., Nor- und Isocantharidins) (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 285.
Cantharidin (Versuche zur Synthese des ...) (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 311.
Cantharidinring (Kondensationsversuche zur Bildung des ... aus Furan und Dimethyl-dichlorbernsteinsäure-anhydrid) (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 312.
Cellulose (Das Verhalten der umgefällten ...) (H. Staudinger u. A. W. Sohn) **155**, 177.
Cellulosen (Das Verhalten der nativen ...) (H. Staudinger u. A. W. Sohn) **155**, 180.
Cellulosen und deren Nitrate (Über native und umgefällte ...) H. Staudinger u. A. W. Sohn) **155**, 177.
Cellulosexanthogenate (Darstellung der ...) H. Staudinger u. F. Zapf) **156**, 265.
Cellulosexanthogenate (Micellarer oder makromolekularer Bau der ...) (H. Staudinger u. F. Zapf) **156**, 261.
Cellulosexanthogenate (Viscositätsmessungen an Lösungen von ...) (H. Staudinger u. F. Zapf) **156**, 274.
Cellulosexanthogenate (Zersetzung von Lösungen von ... in Natronlauge) (H. Staudinger u. F. Zapf) **156**, 278.
Cellulosexanthogenate (Zersetzung von wäßrigen Lösungen von reinen ...) (H. Staudinger u. F. Zapf) **156**, 276.
Cellulosexanthogenatlösungen (Änderung der spezifischen Viscosität von ... mit steigender Konzentration) (H. Staudinger u. F. Zapf) **156**, 281.
Cellulosexanthogenatlösungen (Polyionische und makromolekulare Viscositätserscheinungen der ...) (H. Staudinger u. F. Zapf) **156**, 282.
Cetylpalmitat (Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen von ... in β-Methylnaphthalin) (H. Staudinger u. H. Schmidt) **155**, 156.
1-o-Chlor-anilino-2,3-benz-anthrachinon) (Waldmann u. Hindenburg) **156**, 161.
1-Chloranthrachinon (M. Busch u. Mitarb.) **155**, 167.
2-Chloranthrachinon (M. Busch u. Mitarb.) **155**, 166.
β-Chloräthyl-methylketon (Umsetzung des ... mit Glykol) (M. Kühn) **156**, 125.
6-Chlorbenzanthron (M. Busch u. Mitarb.) **155**, 167.
Chlorcyclohexyl-cyclohexanon (A. Zinke u. Mitarb.) **156**, 173.
Chloressigsäureester (Anlagerung des ... an Diäthylaminoäthanol) (M. Kühn) **156**, 118.
Chloressigsäureester des Oxy-propylen-ketals des Cyclohexanons (M. Kühn) **156**, 117.
β-Chlorpropiophenon (M. Kühn) **156**, 126.
1-Chlor-1-n-propyl-cyclohexan (A. Zinke u. Mitarb.) **156**, 175.
1-Chlor-2,3-propylen-ketal des Acetessigesters (M. Kühn) **156**, 137.
1-Chlor-2,3-propylen-ketal des Acetophenons (M. Kühn) **156**, 119.
1-Chlor-2,3-propylen-ketal des α-Acetyl-glutarsäure-methyl-äthylesters (M. Kühn) **156**, 142.
1-Chlor-2,3-propylen-ketal des Camphers (M. Kühn) **156**, 118.
Chlorverbindungen (Über die Kondensation tert. alicyclischer ... mit Phenol) (Alois Zinke u. Mitarb.) **156**, 169.
Cholesterylrhodanid (Wagner-Jauregg u. Mitarb.) **155**, 222.
Cinnamyliden-bis-[di-isopropyl-dihydro-resorcin] (A. Sonn u. H. Schreiber) **155**, 72.

Cinnamylrhodanid (Wagner-Jauregg u. Mitarb.) **155**, 223.
N-Cinnamyl-thiocarbamidsäure-S-cinnamylester (Wagner-Jauregg u. Mitarb.) **155**, 223.
Clupean (Spaltung des . . . durch Pankreasproteinase) (E. Waldschmidt-Leitz u. F. Turba) **156**, 59.
9-[β-Cyanäthyl]-3,6-di-isopropyl-1,8-dioxo-xanthen (A. Sonn u. H. Schreiber) **155**, 74.
Cyclohexylamin (Umsetzung von . . . mit Vinyl-methyl-keton und Formaldehyd) (M. Kühn) **156**, 132.
Cyclohexyliden-cyclohexanon (A. Zinke u. Mitarb.) **156**, 174.
Cyclopentadiën (Diënsynthese zwischen . . . und Pyrocinchonsäureanhydrid) (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 307.
Cyclopentadiën (Diënsynthese zwischen . . . und Tetrolsäureäthylester) (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 309.
Cyclopentadien-Pyrocinchonsäureanhydrid (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 313.

Dampfdichte (Apparat zur Bestimmung der . . . bei niederem Druck) (R. Schwarz u. D. Pflugmacher) **156**, 209.
$\Delta^{?}$-Dehydro-dibrom-trans-norcantharidinsäure-dimethylester (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 287.
Dehydro-isocantharidin (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 304.
Δ^{4}-Dehydro-norcantharidin (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 302.
(Dehydro-norcantharidin)-(Cyclopentadiën-Pyrocinchonsäure-anhydrid) (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 313.
Δ^{1}-Dehydro-trans-Norcantharidinsäure (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 296.
Δ^{1}-Dehydro-trans-norcantharidin-dimethylester (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 295.
$\Delta^{1,4}$-Dehydro-trans-norcantharidinsäure-dimethylester (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 294.
Diacetonamin (M. Kühn) **156**, 134.
Diacetyl-äthylen (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 310.
Diacetyl-di-o-oxyanil (P. Pfeiffer u. H. Krebs) **155**, 108.
1,8-Diacetyl-dioxy-diphenylmenthan (A. Zinke u. H. Hönel) **156**, 101.
β,β-Dianthrachinonyl (M. Busch u. Mitarb.) **155**, 166.
6,6-Dibenzanthronyl (M. Busch u. Mitarb.) **155**, 168.
Dibenz-chinolin-tricarbonsäure-trimethylester (O. Diels u. W. E. Thiele) **156**, 202.
Dibenzhydroläther (M. Busch u. Mitarb.) **155**, 175.
p-Dibenzophenon (M. Busch u. Mitarb.) **155**, 175.
1,8-Dibenzoyl-dioxy-diphenylmenthan (A. Zinke u. H. Hönel) **156**, 101.
4,4′-Dibenzoyl-diphenyl (M. Busch u. Mitarb.) **155**, 175.
9,10-Dibenzoylphenanthren-monophenyl-imin (W. Dilthey u. Mitarb.) **156**, 32.
9,10-Dibromanthracen (M. Busch u. Mitarb.) **155**, 170.
4,4′-Dibrombenzophenon (M. Busch u. Mitarb.) **155**, 174.
1,8-Di-p-brombenzoyl-dioxy-diphenylmenthan (A. Zinke u. H. Hönel) **156**, 101.
4,4′-Dibromdibenzyl (M. Busch u. Mitarb.) **155**, 171.
2,7-Dibromfluoren (M. Busch u. Mitarb.) **155**, 170.
Dibromnorcantharidin (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 302.
1,2-Dibrom-trans-norcantharidinsäure-dimethylester (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 297.
7,7-Dichinolyl (M. Busch u. Mitarb.) **155**, 169.
1,4-5,8-Di-endomethylen-$\Delta^{2\,6}$-9-methyl-10-carbäthoxy-hexalin (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 309.
1,4-5,8-Di-endoxo-Δ^{2}-7-brom-9-carbmethoxy-10,6-carboxylacton-octalin (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 299.
1,4-5,8-Di-endoxo-3,7-dibrom-9,2-10,6-dicarboxylacton-dekalin (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 300.
Diënsynthese zwischen Cyclopentadiën und Pyrocinchonsäureanhydrid (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 307.

Diënsynthese zwischen Cyclopentadiën und Tetrolsäureäthylester (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 309.

Diënsynthese zwischen Dimethylfuran und Acetylen (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 310.

Diënsynthese (zwischen Dimethylfuran und Maleïnsäureanhydrid) (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 304.

Diënsynthesen zwischen Furan und Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 293.

Diënsynthese (zwischen Furan und Maleïnsäureanhydrid) (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 302.

Difluorenyl (M. Busch u. Mitarb.) **155**, 171.

Dihydrohydnocarpylrhodanid (Wagner-Jauregg u. Mitarb.) **155**, 222.

Dihydro-isocantharsäure („Umlagerung" des Isocantharidins mit Jodwasserstoffsäure in . . .) O. Diels u. S. Olsen) **156**, 307.

Dihydroresorcine (Zur Kenntnis der . . .) (A. Sonn u. H. Schreiber) **155**, 65.

3,6-Di-isopropyl-1,8-dioxo-dekahydroacridin (A. Sonn u. H. Schreiber) **155**, 70.

3,6-Di-isopropyl-1,8-dioxo-10-[β-diäthyl-aminoäthyl]-dekahydroacridin (A. Sonn u. H. Schreiber) **155**, 71.

3,6-Di-isopropyl-1,8-dioxo-oktahydroxanthen (A. Sonn u. H. Schreiber) **155**, 70.

3,6-Dijod-hexahydro-o-phthalsäuremonohydrat (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 304.

4-Dimethylamino-2-oxy-azobenzolkupfer (P. Pfeiffer u. H. Krebs) **155**, 111.

2-(p-Dimethylaminophenyl)-3,4,5,6-tetraphenylisoxazin (W. Dilthey u. Mitarb.) **156**, 30.

Dimethyl-dichlor-bernsteinsäureanhydrid (Kondensationsversuche zur Bildung des Cantharidinringes aus Furan und . . .) (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 312.

Dimethylfuran (Diënsynthese zwischen . . . und Acetylen) (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 310.

1,4¹-Dioxy-2,4-dimethyl-benzol (F. Hanus) **155**, 328.

1,6¹-Dioxy-2,6-dimethyl-benzol (F. Hanus) **155**, 328.

2,2′-Dioxo-4,4′-di-isopropyl-6-oxy-6′-amino-dicyclohexyl-methan (A. Sonn u. H. Schreiber) **155**, 70.

p,p′-Dioxydiphenyl-cyclohexan (A. Zinke u. Mitarb.) **156**, 173.

Dipentendihydrochlorid (Über die Kondensation des . . . mit Phenol) (A. Zinke u. H. Hönel) **156**, 97.

Diphen-(9,10-dioxy-phenanthren-)estersäure (Pyridinsalz der . . .) (O. Diels u. W. E. Thiele) **155**, 189.

4,4′-Diphenyläthyl-diphenyl (M. Busch u. Mitarb.) **155**, 173.

1,12-Diphenyl-4,9-diäthyl-dodekahexaen (K. Bernhauer u. I. Skudrzyk) **155**, 315.

1,12-Diphenyl-4,9-dimethyl-dodekahexaen (K. Bernhauer u. I. Skudrzyk) **155**, 313.

1,8-Diphenyl-2,7-dimethyl-octatetraen (K. Bernhauer u. I. Skudrzyk) **155**, 313.

Diphenyl-dimethyl-polyene (Über die Darstellung von . . .) (K. Bernhauer u. I. Skudrzyk) **155**, 310.

1,8-Diphenylmenthan (A. Zinke u. H. Hönel) **156**, 102.

Dodecylbromid (Anlagerung von . . . an die Ketalbase) (M. Kühn) **156**, 131.

Elaïdylbromid (Wagner-Jauregg u. Mitarb.) **155**, 221.

Elaïdylrhodanid (Wagner-Jauregg u. Mitarb.) **155**, 221.

EM-Farbsalze (Eigenschaften der . . . aus Absinth- und Kamillenöl) (A. Müller) **156**, 179.

3,6-Endomethylen-1,2-dimethyl-4,5-dibrom-hexahydro-o-phthalsäure-anhydrid (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 308.

3,6-Endomethylen-1,2-dimethyl-hexahydro-o-phthalsäureanhydrid (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 308.

3,6-Endomethylen-1,2-dimethyl-Δ^4-tetra-hydro-o-phthalsäure (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 309.

3,6-Endomethylen-1,2-dimethyl-Δ^4-tetrahydro-o-phthalsäureanhydrid (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 307.
3,6-Endoxo-?,?-dibrom-hexahydro-o-phthalsäure-anhydrid (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 302.
3,6-Endoxo-1,2-dibrom-hexahydro-o-phthalsäure-dimethylester (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 297.
3,6-Endoxo-3,6-dimethyl-hexahydro-o-phthalsäure-anhydrid (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 305.
3,6-Endoxo-3,6-dimethyl-Δ^4-tetrahydro-o-phthalsäure-anhydrid (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 304.
3,6-Endoxo-hexahydro-o-phthalsäure-monomethylester (O. Diels u. H. Olsen) **156**, 303.
3,6-Endoxo-$\Delta^?$-?,?-dibrom-tetrahydro-o-phthalsäure-dimethylester (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 297.
3,6-Endoxo-hexahydro-o-phthalsäure (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 296.
3,6-Endoxo-hexahydro-o-phthalsäure-anhydrid (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 302.
3,6-Endoxo-1,2-4,5-tetrabrom-hexahydro-o-phthalsäure-dimethylester (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 297.
3,6-Endoxo-Δ^4-tetrahydro-o-phthalsäure-anhydrid (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 302.
3,6-Endoxo-?,?,?-tribrom-hexahydro-o-phthalsäure-dimethylester (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 298.
3,6-Endoxy-$\Delta^{1,4}$-dihydro-o-phthalsäure-dimethylester (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 294.
3,6-Endoxy-hexahydro-o-phthalsäure-dimethylester (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 295.
3,6-Endoxy-Δ^1-tetrahydro-o-phthalsäure (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 296.
3,6-Endoxy-Δ^1-tetrahydro-o-phthalsäure-dimethylester (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 295.
Estercellulosen (H. Staudinger u. A. W. Sohn) **155**, 187.
Esteroxycellulosen (Beständigkeit der . . .) (H. Staudinger u. A. W. Sohn) **155**, 196.
Esteroxycellulosen (Verhalten von . . . gegen Phosphorsäure) (H. Staudinger u. A. W. Sohn) **155**, 191.
Esteroxycellulose-acetate (H. Staudinger u. A. W. Sohn) **155**, 198.

Flachspektin (Das Molekulargewicht des . . .) (H. Bock u. R. Einsele) **155**, 231.
Flachspektin (Molekülform des . . .) (H. Bock u. R. Einsele) **155**, 231.
Flachspektin (Nitrierung und viscosimetrische Molekulargewichtsbestimmung von . . .) (H. Bock u. R. Einsele) **155**, 227.
Flachspektin (Über den Aufbau und die Molekülgröße des . . .) (H. Bock u. R. Einsele) **155**, 225.
Fraktionierung polymolekularer Stoffe durch Verteilung zwischen zwei flüssigen Phasen (G. V. Schulz u. E. Nordt) **155**, 115.
Fructose (O. Diels u. W. E. Thiele) **155**, 186.
Furan (Diënsynthesen zwischen . . . und Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester) (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 293.
Furan (Kondensationsversuche zur Bildung des Cantharidinringes aus . . . und Dimethyl-dichlorbernsteinsäure-anhydrid) (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 312.

Gasdichte (Apparat zur Bestimmung der . . .) (R. Schwarz u. D. Pflugmacher) **156**, 208.
Glykogen (Die Konstitution von . . .) (E. Husemann u. H. Ruska) **156**, 3.
Glykogenmoleküle (Versuche zur Sichtbarmachung von . . .) (E. Husemann u. H. Ruska) **156**, 1.
Glykolal-bis-(di-isopropyl-dihydroresorcin)-anhydrid (A. Sonn u. H. Schreiber) **155**, 75.

Hefemannan (Über das . . .) R. Garzuly-Janke) **156**, 45.
Hexaacetylprimulaverosid (F. Mauthner) **156**, 153.

Hexen-(3)-dion-(2,5) (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 310.
Holzpolyosen (Einteilung der . . ., Nomenklaturfragen) (E. Husemann) **155**, 14.
Holzpolyosen (Über die Konstitution von . . .). 239. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen (E. Husemann) **155**, 13.
Hydnocarpylrhodanid (Wagner-Jauregg u. Mitarb.) **155**, 222.
Hydrierung (Katalytische . . . von Alkylhalogeniden) (M. Busch u. Mitarb.) **155**, 163.

Isoanhydrobrasilsäure (P. Pfeiffer u. E. Heinrich) **156**, 275.
Isocantharidin (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 305.
Isocantharidin (Über synthetische Versuche in der Reihe des Cantharidins, Nor- und Isocantharidins) (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 285.
Isocantharidin (Umlagerung des . . . mit Aluminiumchlorid zur Isocantharsäure) (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 305.
Isocantharidin („Umlagerung" des . . . mit Jodwasserstoffsäure in Dihydro-isocantharsäure) (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 307.
Iso-cantharsäure (Umlagerung des Isocantharidins mit Aluminiumchlorid zur . . .) (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 305.
1-p-Isooctylphenoxy-2,3-propylenketal des Acetessigesters (M. Kühn) **156**, 139.

Ketoverbindungen (Über die Stabilisierung von . . . durch Acetalisierung) (M. Kühn) **156**, 103.
Kettenlängendifferenz (H. Staudinger u. A. W. Sohn) **155**, 182.
Kettenlängendifferenz (bei Zellstoffen und bei Kunstfasern) (H. Staudinger u. A. W. Sohn) **155**, 212.
Kohlenwasserstoffsynthesen (Pyrogene . . . im Abschreckrohr (R. Schwarz u. D. Pflugmacher) **156**, 205.
Komplexbildung (Über eine räumlich-energetische Ursache der . . .) (G. Beck) **156**, 227.
Kondensation von o-Kresol mit Formaldehyd in alkalischer Lösung (F. Hanus) **155**, 317.
Kondensationsnitrate (von mit Säuren abgebauten Cellulosen) (H. Staudinger u. A. W. Sohn) **155**, 202.
p-Kresol-azo-1-naphthalin-4-sulfonsäure (Verbindungen der . . .) (P. Pfeiffer u. H. Krebs) **155**, 109.
o-Kresol-dialdehyd (F. Hanus) **155**, 326.
o-Kresol-o-monoaldehyd (F. Hanus) **155**, 325.
o-Kresol-p-monoaldehyd (F. Hanus) **155**, 326.
Kunststoffe (Der makromolekulare Bau von . . .) (H. Staudinger u. H. Warth) **155**, 261.
Kunststoffe (Über die Konstitution von hochpolymeren . . .) (H. Staudinger u. H. Wartb) **155**, 261.
Kupfer-salicylaldehyd-anil-4-carbonsäure (Salze der . . .) (P. Pfeiffer u. H. Krebs) **155**, 93.
Kupfer-salicylaldehyd-anil-4-sulfonsäure (Salze der . . .) (P. Pfeiffer u. H. Krebs) **155**, 94.
Kupfersalze (Zur Stereochemie innerkomplexer . . .) (P. Pfeiffer u. H. Krebs) **155**, 77.

Lichenin (Über den makromolekularen Bau des . . .) H. Staudinger u. B. Lantzsch) **156**, 65.
Licheninacetate (H. Staudinger u. B. Lantzsch) **156**, 79.
Linearkolloide (Vergleich von homöopolaren und heteropolaren . . .) (H. Staudinger u. F. Zapf) **156**, 254.
Linear-makromolekulare Stoffe) (H. Staudinger u. H. Schmidt) **155**, 130.
Linolylbromid (Wagner-Jauregg u. Mitarb.) **155**, 221.
Linolylrhodanid (Wagner-Jauregg u. Mitarb.) **155**, 222.

Makromolekulare Verbindungen (H. Staudinger u. F. Zapf) **156**, 261.
Makromoleküle (Bestimmung und Form der . . .) (E. Husemann) **155**, 21.

Makromoleküle, dreidimensionale (aus Sebazinsäuredimethylester und Hexandiol) (H. Staudinger u. H. Schmidt) **155**, 142.
Mannan (aus Fichtenholz) (E. Husemann) **155**, 45.
Mannan (Osmotische Molekulargewichtsbestimmungen an . . .) (E. Husemann) **155**, 47.
Mannan (Viscositätsmessungen an . . .) (E. Husemann) **155**, 48.
7-Methoxy-3-acetylamino-chromanon-3-essigsäure (P. Pfeiffer u. E. Heinrich) **156**, 252.
7-Methoxy-3-amino-chromanon-3-essigsäure (P. Pfeiffer u. E. Heinrich) **156**, 255.
5-Methoxy-isatin (E. Ferber u. G. Schmolke) **155**, 239.
5-Methoxy-isatin (Synthese des . . .) (E. Ferber u. G. Schmolke) **155**, 234.
7-Methoxy-3-oxy-chromanon-3-essigsäure (P. Pfeiffer u. E. Heinrich) **156**, 257.
γ-(3-Methoxy-phenoxy)-acetessigsäure-äthylester (P. Pfeiffer u. E. Heinrich) **156**, 247.
3-Methoxy-phenoxy-essigsäure (P. Pfeiffer u. E. Heinrich) **156**, 246.
α-(3-Methoxy-phenoxy-methyl) asparaginsäure (P. Pfeiffer u. E. Heinrich) **156**, 248.
5(3-Methoxy-phenoxy-methyl)-hydantoin-5-essigsäure-äthylester (P. Pfeiffer u. E. Heinrich) **156**, 247.
Methyl-Acetyl-Xylan (Gewinnung und Untersuchung von unabgebautem . . .) (E. Husemann) **155**, 34.
Methylbromid (Die Verwendung von . . . an Stelle von Methyljodid bei der Zerewitinoff-Bestimmung) (W. Hückel u. E. Wilip) **156**, 95.
Methylen-bis-isopropyl-dihydroresorcin (A. Sonn u. H. Schreiber) **155**, 69.
Methyljodid (Die Verwendung von Methylbromid an Stelle von . . . bei der Zerewitinoff-Bestimmung (W. Hückel u. E. Wilip) **156**, 95.
5-Methyl-2-oxy-4′-trimethylammonium-azobenzolkupfer (Salze des . . .) (P. Pfeiffer u. H. Krebs) **155**, 111.
α-Methyl-pentadiensäure (K. Bernhauer u. I. Skudrzyk) **155**, 314.
2-Methyl-5-phenyl-pentadienal-(1) (K. Bernhauer u. I. Skudrzyk) **155**, 314.
3-Methylpyrogallolaldehyd (F. Mauthner) **156**, 156.
3-Methylpyrogallolaldehyd (Die Synthese des . . .) (F. Mauthner) **156**, 154.
2-Methylpyrogalloläther (F. Mauthner) **156**, 155.
2-Methyl-4,5,6,7-tetrahydro-cumaron-3-carbonsäure (M. Kühn) **156**, 146.
2-Methyl-4,5,6,7-tetrahydro-cumaron-3-carbonsäure-äthylester (M. Kühn) **156**, 146.
Methyl-xylan (Gewinnung und Untersuchung von unabgebautem . . .) (E. Husemann) **155**, 35.
α-Methylzimtaldehyd (K. Bernhauer u. I. Skudrzyk) **155**, 312.
α-Methylzimtsäure (K. Bernhauer u. I. Skudrzyk) **155**, 312.
Molekülbegriff (Über den . . . in der niedermolekularen und makromolekularen Chemie) (H. Staudinger **156**, 11.
Monomethyläther (5)-gentisinsäure-methylester (F. Mauthner) **156**, 151.

1-o-Nitranilino-2,3-benz-anthrachinon (Waldmann u. Hindenburg) **156**, 161.
m-Nitrobenzal-bis-[isopropyl-dihydroresorcin] (A. Sonn u. H. Schreiber) **155**, 72.
p-Nitrobenzal-bis-[isopropyl-dihydroresorcin] (A. Sonn u. H. Schreiber) **155**, 72.
4-Nitronaphtylamin-1 (H. Goldhahn **156**, 315.
p-Nitrophenol-alkyläther (Weygand u. Gabler) **155**, 332.
9-m-Nitrophenyl-3,6-di-isopropyl-1,8-dioxo-oktahydroxanthen (A. Sonn u. H. Schreiber) **155**, 72.
9-p-Nitrophenyl-3,6-di-isopropyl-1,8-dioxo-oktahydroxanthen (A. Sonn u. H. Schreiber) **155**, 72.

Norcantharidin (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 302.
Norcantharidin (Über synthetische Versuche in der Reihe des Cantharidins, ... und Isocantharidins) (O. Diels u. S. Olsen **156**, 285.
Norcantharidin-Pyrocinchonsäureanhydrid (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 313.
trans-Norcantharidinsäure (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 296.
trans-Norcantharidinsäure-dimethylester (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 295.

Oleinbromid (Wagner-Jauregg u. Mitarb.) **155**, 220.
Oleinrhodanid (Wagner-Jauregg u. Mitarb.) **155**, 229.
Oleylbromid (Wagner-Jauregg u. Mitarb.) **155**, 220.
Oleylrhodanid (Wagner-Jauregg u. Mitarb.) **155**, 220.
Oxalsäure-nitril-(N,N′-bis-p-anisidamidin) (E. Ferber u. G. Schmolke) **155**, 239.
1-Oxo-3-isopropyl-1,2,3,4-tetrahydro-acridin (A. Sonn u. H. Schreiber) **155**, 75.
p-Oxybenzal-bis-[isopropyl-dihydroresorcin] (A. Sonn u. H. Schreiber) **155**, 73.
1-Oxy-4¹,6¹-dioxo-2,4,6-trimethylbenzol (F. Hanus) **155**, 326.
β-Oxy-α-naphtaldehyd-anil-kupfer P. Pfeiffer u. H. Krebs **155**, 107.
β-Oxy-α-naphtaldehyd-methyliminkupfer (P. Pfeiffer u. H. Krebs) **155**, 105.
β-Oxy-α-naphtaldehyd-α-naphtylimin-kupfer (P. Pfeiffer u. H. Krebs) **155**, 108.
1-Oxy-4¹-oxo-2,4-dimethyl-benzol (F. Hanus) **155**, 326.
1-Oxy-7¹-oxo-2,6-dimethyl-benzol (F. Hanus) **155**, 325.
1-p-Oxyphenyl-1-äthyl-cyclohexan (A. Zinke u. Mitarb.) **156**, 174.
1-p-Oxyphenyl-1-benzyl-cyclohexan (A. Zinke u. Mitarb.) **156**, 177.
9-p-Oxyphenyl-3,6-di-isopropyl-1,8-dioxo-oktahydroxanthen (A. Sonn u. H. Schreiber) **155**, 73.
1-p-Oxyphenyl-1-isoamyl-cyclohexan (A. Zinke u. Mitarb.) **156**, 176.
1-p-Oxyphenyl-isobutyl-cyclohexan (A. Zinke u. Mitarb.) **156**, 175.
1-p-Oxyphenyl-1-phenyl-cyclohexan (A. Zinke u. Mitarb.) **156**, 176.
1-p-Oxyphenyl-1-n-propyl-cyclohexan (A. Zinke u. Mitarb.) **156**, 175.
2-Oxy-3,4-phthaloyl-ms-benzacridan (Waldmann u. Hindenburg) **156**, 163.
Oxy-propylen-ketal des Acetessigesters (M. Kühn) **156**, 137.
Oxy-propylen-ketal des Cyclohexanons (M. Kühn) **156**, 117.
Oxy-propylen-ketal des β-Diäthylaminoäthyl-methyl-ketons (M. Kühn) **156**, 131.
Oxy-propylen-ketal des γ-Diäthylamino-propyl-methyl-ketons (M. Kühn) **156**, 129.
Oxy-propylen-ketal des Phenacyldimethyl-alkyl-ammoniumchlorids (M. Kühn) **156**, 135.

Peptidgemische (Verfahren der Trennung von . . .) (E. Waldschmidt-Leitz u. F. Turba) **156**, 55.
Phenanthrenchinon (O. Diels u. W. E. Thiele) **156**, 186, 194.
Phenanthridin (O. Diels u. W. E. Thiele) **156**, 195.
Phenanthridin-Addukt (O. Diels u. W. E. Thiele) **156**, 200.
1-Phenoxy-2,3-propylen-ketal des Acetessigesters (M. Kühn) **156**, 138.
Phenylglucosazon (M. Kühn) **156**, 127.
3,4-Phthaloyl-ms-benzacridan (Waldmann u. Hindenburg) **156**, 162.
3,4-Phthaloyl-5,6(7,8)-benzo-ms-benzacridan (Waldmann und Hindenburg) **156**, 164.
3,4-Phthaloyl-6,7-benzo-ms-benzacridan (Waldmann u. Hindenburg) **156**, 165.
1,2-Phthaloyl-4,5,8,9-dibenzo-N,N-dihydro-3,10-diaza-pyren (Waldmann u. Hindenburg) **156**, 163.

1,2-Phthaloyl-4,5,8,9-di-(naphtho-1′,2′(2′,1′)-N′,N-dihydro-3,10-diaza-pyren (Waldmann u. Hindenburg) **156**, 165.
1,2-Phthaloyl-4,5,8,9-di(naphtho-2′,3′)-N,N-dihydro-3,10-diazapyren (Waldmann u. Hindenburg) **156**, 165.
Polyacrylsäuremethylester (Staudinger u. Warth) **155**, 281.
Polyester (Über . . .) (H. Staudinger u. H. Schmidt) **155**, 129.
Polyester (aus Glykol und Sebazinsäure) (H. Staudinger u. H. Schmidt) **155**, 148.
Polyester (aus Hexandiol und Sebazinsäure) H. Staudinger u. H. Schmidt) **155**, 135.
Polyester (aus Hexandiol und Sebazinsäuredimethylester) H. Staudinger u. H. Schmidt) **155**, 138.
Polyester, verzweigte (aus Sebazinsäuredichlorid und Hexandiol) (H. Staudinger u. H. Schmidt) **155**, 145.
Polymerisationsgrad (Zusammenhang zwischen dem . . . der Cellulosen und der Festigkeit der Fasern) (H. Staudinger u. A. W. Sohn) **155**, 205.
Polymerisationsvorgänge (Zur Kenntnis der durch Pyridin bewirkten . . .) (O. Diels u. W. E. Thiele) **156**, 186.
Polymethacrylsäuremethylester (Staudinger u. Warth) **155**, 285.
Polymolekularität (E. Husemann) **155**, 25.
Polysaccharide (Bedeutung von Molekülgröße und Gestalt für die physikalischen Eigenschaften von . . .) (E. Husemann) **155**, 16.
Polysaccharide (Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Konstitution bei . . . .) (E. Husemann) **155**, 241.
Polyvinylacetate (H. Staudinger u. H. Warth) **155**, 265.
Polyvinylalkohole (Staudinger u. Warth) **155**, 265.
1,2-*Δ*-2,3-Propylenketal des Acetessigesters (M. Kühn) **156**, 137.
Pyridin (O. Diels u. W. E. Thiele) **156**, 186.
Pyrocinchonsäureanhydrid (Diënsynthese zwischen Cyclopentadiën und . . .) (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 307.
Pyrocinchonsäureanhydrid (Neue Versuche zur Anlagerung von . . . an Furan) (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 311.

p-Quater-dibenzyl (M. Busch u. Mitarb.) **155**, 174.
p-Quinqui-di-benzyl (M. Busch u. Mitarb.) **155**, 174.

Ramie (Esteroxycellulosen von . . .) (H. Staudinger u. A. W. Sohn) **155**, 194.

Salepmannan (E. Husemann) **155**, 242.
Salepmannan (Über die Konstitution von . . .) (E. Husemann) **155**, 241.
Salicylaldehydanil-kupfer (P. Pfeiffer u. H. Krebs) **155**, 91.
Salicylaldehyd-*β*-chloräthyliminkupfer (P. Pfeiffer u. H. Krebs) **155**, 101.
Salicylaldehyd-*β*-chloräthyliminnickel (P. Pfeiffer u. H. Krebs) **155**, 101.
Salicylaldehyd-4-dimethylaminoanil-kupfer (P. Pfeiffer u. H. Krebs) **155**, 99.
Salicylaldehyd-4-dimethylaminoanil-nickel (P. Pfeiffer u. H. Krebs) **155**, 100.
Salicylaldehyd-*β*-jodäthyliminkupfer (P. Pfeiffer u. H. Krebs) **155**, 102.
Salicylaldehyd-(*β*-methyldiäthylammonium-äthylimin)-kupfer (Salze des . . .) (P. Pfeiffer u. H. Krebs) **155**, 103.
Salicylaldehyd-methylimin-kupfer (P. Pfeiffer u. H. Krebs) **155**, 89.
Salicylaldehyd-mono-(*β*-diäthylamino-äthylimin)-kupfer (P. Pfeiffer u. H. Krebs) **155**, 102.
Salicylaldehyd-*α*-naphthyliminkupfer (P. Pfeiffer u. H. Krebs) **155**, 92.
Salicylaldehyd-4-nitroanil-kupfer (P. Pfeiffer u. H. Krebs) **155**, 92.
Sphäro-makromolekulare Stoffe (H. Staudinger u. H. Schmidt) **155**, 130.

Stereochemie (Zur . . . innerkomplexer Kupfersalze) (P. Pfeiffer u. H. Krebs) **155**, 77.
Superpolyester (aus Hexandiol und Sebazinsäure) (H. Staudinger u. H. Schmidt) **155**, 140.

Terdibenzyl (M. Busch u. Mitarb.) **155**, 173.
Terpenchromogene bzw. terpenochrome Verbindungen (Arno Müller) **156**, 179.
Tetrabrom-trans-norcantharidinsäure-dimethylester (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 297.
9-[Tetracetyl-β-glucosido]-o′-oxyphenyl-3,6-di-isopropyl-1,8-dioxo-oktahydroxanthen (A. Sonn u. H. Schreiber) **155**, 73.
Tetrolsäureäthylester (Diënsynthese zwischen Cyclopentadiën und . . .) (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 309.
Thioxalsäure-amid-(N,N′-bis-p-anisidid-amidin) (E. Ferber u. G. Schmolke) **155**, 239.
Tiglinaldehyd (K. Bernhauer u. I. Skudrzyk) **155**, 315.
Traubenzucker (Umsetzung von . . . mit Cyclohexanon) (M. Kühn) **156**, 126.
1,2,4-(1,2,5-)-Tribrom-trans-norcantharidinsäure-dimethylester (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 298.
1,4-5,8-9,10-Tri-endoxo-Δ^6-2,3-dibrom-11,12-(13,14-?)-dicarbmethoxy-dodekahydro-anthracen (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 301.
1,4-5,8-9,10-Tri-endoxo-$\Delta^{2,6}$-11,12-dicarbmethoxy-dekahydro-anthracen (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 301.
1,2,5-Triphenyl-3,4-biphenylenpyrrol (W. Dilthey u. Mitarb.) **156**, 32.

Vinyliden-bis-di-isopropylhydroresorcin (A. Sonn u. H. Schreiber) **155**, 74.
Vinyl-methyl-keton (M. Kühn) **156**, 124.

Xylan (Die Herstellung von . . .) (E. Husemann) **155**, 33.
Xylane (aus Weizenstroh und Buchenholz) (E. Husemann) **155**, 30.
Xylan (Osmotische Molekulargewichtsbestimmungen an . . . und Derivaten) (E. Husemann) **155**, 34.

Zellstoffe, technische (Esteroxycellulosen von . . .) (H. Staudinger u. A. W. Sohn) **155**, 194.
Zerewitinoff-Bestimmung (Die Verwendung von Methylbromid an Stelle von Methyljodid bei der . . .) (W. Hückel u. E. Wilip) **156**, 95.

Formelregister

C_5-Gruppe

$C_5H_8O_3Cl_2$ Äthylen-ketal des Dichloracetons (M. Kühn) **156**, 124.
$C_5H_8O_2Br_2$ Äthylen-ketal des Dibromacetons (M. Kühn) **156**, 123.
$C_5H_9O_2Cl$ Äthylen-ketal des Monochloracetons (M. Kühn) **156**, 124.
$C_5H_9O_2Br$ Äthylen-ketal des Monobromacetons (M. Kühn) **156**, 123.

C_6-Gruppe

$C_6H_8O_2$ Hexen-(3)-dion-(2,5) (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 310.

C_8-Gruppe

$C_8H_8O_4$ 3-Methylpyrogallolaldehyd (F. Mauthner) **156**, 156.
$C_8H_{10}O_2$ 1,6[1]-Dioxy-2,6-dimethyl-benzol (F. Hanus) **155**, 328.
1,4[1]-Dioxy-2,4-dimethyl-benzol (F. Hanus) **155**, 328.
$C_8H_{10}O_5$ 3,6-Endoxo-hexahydro-o-phthalsäure (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 296.

— 8 III —

$C_8H_{12}O_2J_2$ 3,6-Dijod-hexahydro-o-phthalsäure-monohydrat (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 304.

C_9-Gruppe

$C_9H_{12}O_5$ 3,6-Endoxo-hexahydro-o-phthalsäure-monomethylester (O. Diels u. H. Olsen) **156**, 303.
$C_9H_{16}O_3$ Oxy-propylen-ketal des Cyclohexanons (M. Kühn) **156**, 117.
$C_9H_{17}O_5$ Oxy-propylen-ketal des Acetessigesters (M. Kühn) **156**, 137.
$C_9H_{17}Cl$ 1-Chlor-1-n-propyl-cyclohexan (A. Zinke u. Mitarb.) **156**, 175.

— 9 III —

$C_9H_{15}O_4Cl$ 1-Chlor-2,3-propylen-ketal des Acetessigesters (M. Kühn) **156**, 137.

C_{10}-Gruppe

$C_{10}H_{10}O_4$ 3,6-Endoxo-3,6-dimethyl-Δ^4-tetrahydro-o-phthalsäure-anhydrid) (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 304.
$C_{10}H_{10}O_5$ 3,6-Endoxo-$\Delta^{1,4}$-dihydro-o-phthalsäure-dimethylester (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 295.
$C_{10}H_{12}O_3$ 2-Methyl-4,5,6,7-tetrahydro-cumaron-3-carbonsäure (M. Kühn) **156**, 146.
$C_{10}H_{12}O_4$ 3,6-Endoxo-3,6-dimethyl-hexahydro-o-phthalsäure-anhydrid (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 305.
Iso-cantharsäure (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 306.

$C_{10}H_{12}O_5$ 3,5-Endoxy-Δ^1-tetrahydro-o-phthalsäure-dimethylester (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 295.

$C_{10}H_{14}O_4$ Dihydro-isocantharsäure (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 307.

$C_{10}H_{14}O_5$ 3,6-Endoxy-hexahydro-o-phthalsäure-dimethylester (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 296.

$C_{10}H_{18}O_7$ 1,4-5,8-9,10-Tri-endoxo-$\Delta^{2,6}$-11,12-dicarbmethoxy-dekahydro-anthracen (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 301.

$C_{10}H_{19}Cl$ 1-p-Oxyphenyl-isobutyl-cyclohexan (A. Zinke u. Mitarb.) **156**, 176.

— 10 III —

$C_{10}H_8N_2O_2$ 4-Nitronaphthylamin-1 (H. Goldhahn) **156**, 315.

$C_{10}H_8NS$ Cinnamylrhodanid (Wagner-Jauregg u. Mitarb.) **155**, 223.

$C_{10}H_{10}O_5Br_4$ 3,6-Endoxo-1,2,4,5-tetrabrom-hexahydro-o-phthalsäure-dimethylester (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 297.

$C_{10}H_{11}O_2Cl$ Äthylen-ketal des ω-Chloracetophenons (M. Kühn) **156**, 120.

$C_{10}H_{11}O_5Br_3$ 3,6-Endoxo-?,?,?-tribrom-hexahydro-o-phthalsäure-dimethylester (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 299.

$C_{10}H_{15}O_4N$ Äthylen-ketal des β-Acetyl-äthyl-cyanessigsäure-methylesters (M. Kühn) **156**, 148.

$C_{10}H_{21}O_2N$ Äthylen-ketal des Diaceton-äthylamins (M. Kühn) **156**, 134.
Äthylen-ketal des β-Diäthylaminoäthyl-methyl-ketons (M. Kühn) **156**, 130.

C_{11}-Gruppe

$C_{11}H_{12}O_3$ 3,6-Endomethylen-1,2-dimethyl-Δ^4-tetra-hydro-o-phthalsäure-anhydrid (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 308.

$C_{11}H_{12}O_4$ Äthylen-ketal der Phenyl-formyl-essigsäure (M. Kühn) **156**, 144.

$C_{11}H_{14}O_3$ 3,6-Endomethylen-1,2-dimethyl-hexahydro-o-phthalsäure-anhydrid (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 308.

$C_{11}H_{14}O_4$ 3,6-Endomethylen-1,2-dimethyl-Δ^4-tetra-hydro-o-phthalsäure (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 309.

— 11 III —

$C_{11}H_{12}O_3Br_2$ 3,6-Endomethylen-1,2-dimethyl-4,5-dibrom-hexahydro-o-phthalsäure-anhydrid (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 308.

$C_{11}H_{13}O_2Cl$ 1-Chlor-2,3-propylen-ketal des Acetophenons (M. Kühn) **156**, 119.

$C_{11}H_{17}O_4Cl$ Chloressigsäureester des Oxy-propylen-ketals des Cyclohexanons (M. Kühn) **156**, 117.

$C_{11}H_{23}O_2N$ Äthylen-ketal des γ-Diäthylamino-propyl-methyl-ketons (M. Kühn) **156**, 129.

$C_{11}H_{24}O_3N$ Oxy-propylen-ketal des β-Diäthylaminoäthyl-methyl-ketons (M. Kühn) **156**, 131.

C_{12}-Gruppe

$C_{12}H_{16}O_3$ 2-Methyl-4,5,6,7-tetrahydro-cumaron-3-carbonsäure-äthylester (M. Kühn) **156**, 146.

$C_{12}H_{20}O_6$ Äthylen-ketal des Acetyl-bernsteinsäure-diäthylesters (M. Kühn) **156**, 148.

— 12 III —

$C_{12}H_8O_6Br_2$ 1,4-5,8-Di-endoxo-3,7-dibrom-9,2-10,6-dicarboxylacton-dekalin (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 300.

$C_{12}H_{23}C_2N$ Äthylen-ketal des β-Cyclohexylaminoäthyl-methyl-ketons (M. Kühn) **156**, 134.

$C_{12}H_{25}O_2N$ 1,3-Butylen-ketal des β-Diäthylaminoäthyl-methyl-ketons (M. Kühn) **156**, 131.

$C_{12}H_{25}O_3N$ Oxy-propylen-ketal des γ-Diäthylaminopropyl-methyl-ketons (M. Kühn) **156**, 130.

C_{13}-Gruppe

$C_{13}H_{16}O_4$ Äthylen-ketal des Phenyl-formyl-essigsäure-äthylesters (M. Kühn) **156**, 144.

$C_{13}H_{22}O_6$ Äthylen-ketal des α-Acetyl-glutarsäurediäthylesters (M. Kühn) **156**, 141.

$C_{13}H_{22}O_6$ Äthylen-ketal des β-Acetyl-äthyl-malonsäure-diäthylesters (M. Kühn) **156**, 148.

— 13 III —

$C_{13}H_{11}O_6Br$ 1,4-5,8-Di-endoxo-Δ^2-7-brom-9-carbmethoxy-10,6-carboxy-lacton-octalin (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 300.

$C_{13}H_{21}O_2Cl$ 1-Chlor-2,3-propylen-ketal des Camphers (M. Kühn) **156**, 119.

$C_{13}H_{21}O_6Cl$ 1-Chlor-2,3-propylen-ketal des α-Acetyl-glutarsäure-methyl-äthylesters (M. Kühn) **156**, 142.

C_{14}-Gruppe

$C_{14}H_{20}O$ 1-p-Oxyphenyl-1-äthyl-cyclohexan (A. Zinke u. Mitarb.) **156**, 175.

— 14 III —

$C_{14}H_{27}O_2N$ Äthylen-ketal des β-Cyclohexyl-β-äthylamino-äthyl-methyl-ketons (M. Kühn) **156**, 132.

C_{15}-Gruppe

$C_{15}H_{20}O_4$ Äthylen-ketal des Phenyl-formyl-essigsäure-butylesters (M. Kühn) **156**, 144.

$C_{15}H_{20}O_5$ 1-Phenoxy-2,3-propylen-ketal des Acetessigesters (M. Kühn) **156**, 138.

$C_{15}H_{22}O$ 1-p-Oxyphenyl-1-n-propyl-cyclohexan (A. Zinke u. Mitarb.) **156**, 175.

C_{16}-Gruppe

$C_{16}H_{20}O_2$ 1,4-5,8-Di-endomethylen-$\Delta^{2,6}$-9-methyl-10-carbäthoxy-hexalin (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 310.

$C_{16}H_{20}O_6$ Bis-äthylen-ketal der Phenacyl-acetessigsäure (M. Kühn) **156**, 145.

— 16 III —

$C_{16}H_{15}O_2N_3$ Oxalsäure-nitril-(N,N'-bis-p-anisidid-amidin) (E. Ferber u. G. Schmolke) **155**, 239.

$C_{16}H_{16}O_2N_2$ Diacetyl-di-o-oxyanil (P. Pfeiffer u. H. Krebs) **155**, 108.

$C_{16}H_{29}O_2N$ Äthylen-ketal des α-Cyclohexyl-methyl-aminomethyl-cyclohexanons (M. Kühn) **156**, 132

— 16 IV —

$C_{16}H_{17}O_2N_3S$ Thioxalsäure-amid-(N,N'-bis-p-anisidid-amidin) (E. Ferber G. Schmolke) **155**, 239.

C_{17}-Gruppe

$C_{17}H_{26}O$ 1-p-Oxyphenyl-1-isoamyl-cyclohexan (A. Zinke u. Mitarb.) **156**, 176.

$C_{17}H_{28}O_2$ Bis-äthylen-ketal des Methylen-bis-acetessigesters (M. Kühn) **156**, 147.

— 17 III —

$C_{17}H_{29}NS$ Hydnocarpylrhodanid (Th. Wagner-Jauregg u. Mitarb.) **155**, 222.

$C_{17}H_{31}NS$ Dihydrohydnocarpylrhodanid (Th. Wagner-Jauregg u. Mitarb.) **155**, 222.

C_{18}-Gruppe

$C_{18}H_{12}N_2$ 7,7-Dichinolyl (M. Busch u. Mitarb.) **155**, 169.

$C_{18}H_{20}O$ 1-p-Oxyphenyl-1-phenyl-cyclohexan (A. Zinke u. Mitarb.) **156**, 176.

$C_{18}H_{20}O_2$ Dioxydiphenyl-cyclohexan (A. Zinke u. Mitarb.) **156**, 174.

$C_{18}H_{20}O_6$ Bis-äthylen-ketal des Phenacyl-acetessigester (M. Kühn) **156**, 145.

$C_{18}H_{34}O_4$ Äthylen-ketal der Dodecyl-acetessigsäure (M. Kühn) **156**, 140.

— 18 III —

$C_{18}H_{18}O_7Br_2$ 1,4-5,8-9,10-Tri-endoxo-Δ^6-2,3-dibrom-11,12(13,14-?)-dicarbmethoxy-dodekahydro-anthracen (O. Diels u. S. Olsen) **156**, 302.

— 18 V —

$C_{18}H_{18}O_2N_2Cl_2Cu$ Salicylaldehyd-β-chloräthylimin-kupfer (P. Pfeiffer u. H. Krebs) **155**, 101.

$C_{18}H_{18}O_2N_2Cl_2Ni$ Salicylaldehyd-β-chloräthylimin-nickel (P. Pfeiffer u. H. Krebs) **155**, 102.

C_{19}-Gruppe

$C_{19}H_{22}O$ 1-p-Oxyphenyl-1-benzyl-cyclohexan (A. Zinke u. Mitarb.) **156**, 178.

$C_{19}H_{26}O_3$ 3,6-Di-isopropyl-1,8-dioxo-oktahydroxanthen (A. Sonn u. H. Schreiber) **155**, 70.

$C_{19}H_{28}O_4$ Methylen-bis-isopropyl-dihydroresorcin (A. Sonn u. H. Schreiber) **155**, 69.

— 19 III —

$C_{19}H_{27}O_2N$ 3,6-Di-isopropyl-1,8-dioxo-dekahydroacridin (A. Sonn u. H. Schreiber) **155**, 71.

$C_{19}H_{29}O_3N$ 2,2'-Dioxo-4,4'-di-isopropyl-6-oxy-6'-amino-dicyclohexylmethan (A. Sonn u. H. Schreiber) **155**, 70.

— 19 IV —

$C_{19}H_{19}ONS$ N-Cinnamyl-thiocarbamidsäure-S-cinnamylester (Wagner-Jauregg u. Mitarb.) **155**, 223.

C_{20}-Gruppe

$C_{20}H_{28}O_4$ Glykolal-bis-(di-isopropyl-dihydroresorcin)-anhydrid (A. Sonn u. H. Schreiber) **155**, 17.
Vinyliden-bis-di-isopropylhydroresorcin (A. Sonn u. H. Schreiber) **155**, 75.

$C_{20}H_{38}O_4$ Äthylen-ketal des Dodecylacetessigesters (M. Kühn) **156**, 140.

— 20 III —

$C_{20}H_{15}O_2N$ Benzil-mono-o-oxy-anil (P. Pfeiffer u. H. Krebs) **155**, 109.

— 20 IV —

$C_{20}H_{24}O_3N_2Cu$ Salicylaldehyd-mono-(β-diäthylamino-äthylimin)-kupfer (P. Pfeiffer u. H. Krebs) **155**, 103.

— 20 V —

$C_{20}N_{18}O_2N_2J_2Cu$ Salicylaldehyd-β-jodäthylimin-kupfer (P. Pfeiffer u. H. Krebs) **155**, 102.

C_{22}-Gruppe

$C_{22}H_{22}$ 1,8-Diphenyl-2,7-dimethyl-octatetraen (K. Bernhauer u. I. Skudrzyk) **155**, 313.

$C_{22}H_{28}$ 1,8-Diphenylmenthan (A. Zinke u. H. Hönel) **156**, 102.

— 22 II —

$C_{22}H_{12}O$ 2-Methyl-5-phenyl-pentadienal-(1) (K. Bernhauer u. I. Skudrzyk) **155**, 312.

— 22 III —

$C_{22}H_{29}O_3N$ 9-β-Cyanäthyl-3,6-di-isopropyl-1,8-dioxoxanthen (A. Sonn u. H. Schreiber) **155**, 74.

C_{23}-Gruppe

$C_{23}H_{13}ON$ Bz-3(CO)-3-Benzoylen-1,2-benzo-carbazol (Waldmann u. Hindenburg) **156**, 168.

$C_{23}H_{13}ON_3$ 1-(Bz-1-Benzanthronyl)-1,2,3-benzotriazol (Waldmann u. Hindenburg) **156**, 167.

$C_{23}H_{14}O_3N_2$ Bz-1-o-Nitranilino-benzanthron (Waldmann u. Hindenburg) **156**, 167.

$C_{23}H_{16}ON_2$ Bz-1-o-Aminoanilino-benzanthron (Waldmann u. Hindenburg) **156**, 167.

C_{24}-Gruppe

$C_{24}H_{13}ON$ 2,3-Benz-coeramidonin (Waldmann u. Hindenburg) **156**, 161.

$C_{24}H_{13}O_2N$ 3,4-Phthaloyl-ms-benzacridan (Waldmann u. Hindenburg) **156**, 162.

$C_{24}H_{13}O_3N$ 2-Oxy-3,4-phthaloyl-ms-benzacridan (Waldmann u. Hindenburg) **156**, 164.

$C_{24}H_{13}O_2N_3$ 1-(2,3-Benz-anthrachinonyl-1)-1,2,3-benzo-triazol (Waldmann u. Hindenburg) **156**, 162.

$C_{24}H_{14}O_4N_2$ 1-o-Nitranilino-2,3-benz-anthrachinon (Waldmann u. Hindenburg) **156**, 161.

$C_{24}H_{16}O_2N_2$ 1-o-Aminoanilino-2,3-benz-anthrachinon (Waldmann und Hindenburg) **156**, 162.

— 24 IV —

$C_{24}H_{20}O_2N_2Cu$ β-Oxy-α-naphtaldehyd-methylimin-kupfer (P. Pfeiffer u. H. Krebs) **155**, 106.

C_{25}-Gruppe

$C_{25}H_{32}O_5$ p-Oxybenzal-bis-[ispropyl-dihydroresorcin] (A. Sonn u. H. Schreiber) **155**, 73.

— 25 III —

$C_{25}H_{29}O_5N$ 9-m-Nitrophenyl-3,6-di-isopropyl-1,8-dioxo-oktahydroxanthen (A. Sonn u. H. Schreiber) **155**, 72.
9-p-Nitrophenyl-3,6-di-isopropyl-1,8-dioxo-oktahydroxanthen (A. Sonn u. H. Schreiber) **155**, 72.

$C_{25}H_{31}O_6N$ m-Nitrobenzal-bis-isopropyl-dihydroresorcin (A. Sonn u. H. Schreiber) **155**, 72.
p-Nitrobenzal-bis-[isopropyl-dihydroresorcin (A. Sonn u. H. Schreiber) **155**, 72.

$C_{25}H_{40}O_2N_2$ 3,6-Di-isopropyl-1,8-dioxo-10-[β-diäthyl-aminoäthyl]-dekahydro-acridin (A. Sonn u. H. Schreiber) **155**, 71.

C_{26}-Gruppe

$C_{26}H_{18}$ Difluorenyl (M. Busch u. Mitarb.) **155**, 171.

$C_{26}H_{26}$ 1,12-Diphenyl-4,9-dimethyl-dodekahexaen (K. Bernhauer u. I. Skudrzyk) **155**, 315.

— 26 II —

$C_{26}H_{32}O_4$ 1,8-Diacetyl-dioxy-diphenylmenthan (A. Zinke u. H. Hönel) **156**, 101.

— 26 IV —

$C_{26}H_{18}O_6N_4Cu$ Salicylaldehyd-4-nitroanil-kupfer (P. Pfeiffer und H. Krebs) **155**, 93.

C_{27}-Gruppe

$C_{27}H_{32}O_5$ 9-p-Oxyphenyl-3,6-di-isopropyl-1,8-dioxo-oktahydroxanthen (A. Sonn u. H. Schreiber) **155**, 73.

$C_{27}H_{34}O_4$ Cinnamyliden-bis-[di-isopropyl-dihydroresorcin] (A. Sonn u. H. Schreiber) **155**, 73.

C_{28}-Gruppe

$C_{28}H_{26}$ 4,4'-Diphenyläthyl-diphenyl (M. Busch u. Mitarb.) **155**, 173.

— 28 III —

$C_{28}H_{13}O_4N_2$ 1-(2,3-Benz-anthrachinonyl-1)-(lin-naphthotriazol-chinon-8,9) (Waldmann u. Hindenburg) **156**, 166.

$C_{28}H_{15}O_2N$ 3,4-Phthaloyl-6,7-benzo-ms-benzacridan (Waldmann u. Hindenburg) **156**, 165.

$C_{28}H_{15}O_2N$ 3,4-Phthaloyl-5,6(7,8)-benzo-ms-benzacridan (Waldmann u. Hindenburg) **156**, 164.

$C_{28}H_{15}O_2N_3$ 1(3)-2,3-Benz-anthrachinonyl-1)-(naphtho-1′,2′: 4,5-triazol) (Waldmann u. Hindenburg) **156**, 164.

$C_{28}H_{45}SN$ Cholesterylrhodanid (Wagner-Jauregg u. Mitarb.) **155**, 222.

— 28 IV —

$C_{28}H_{28}O_2N_6Cu$ 4-Dimethylamino-2-oxy-azobenzol-kupfer (P. Pfeiffer u. H. Krebs) **155**, 111.

C_{30}-Gruppe

$C_{30}H_{18}O_2N_2$ 1,2-Phthaloyl-4,5,8,9-dibenzo-N,N-dihydro-3,10-diaza-pyren (Waldmann u. Hindenburg) **156**, 163.

$C_{30}H_{16}O_2N_6$ 1-(2,3-Benz-anthrachinonylen-1,4)-1,2,3-dibenzo-triazol (Waldmann u. Hindenburg) **156**, 163.

— 30 IV —

$C_{30}H_{30}O_2N_4Ni$ Salicylaldehyd-4-dimethylamino-anilnickel (P. Pfeiffer u. H. Krebs) **155**, 101.

C_{32}-Gruppe

$C_{32}H_{40}O_{19}$ Hexaacetylprimulaverosid (F. Mauthner) **156**, 153.

C_{33}-Gruppe

$C_{33}H_{23}O_5N$ Diphen-(9,10-dioxy-phenanthren-)estersäure (O. Diels u. W. E. Thiele) **156**, 190.

C_{34}-Gruppe

$C_{34}H_{18}O_2$ 6,6-Dibenzanthrenyl (M. Busch u. Mitarb.) **155**, 168.

— 34 III —

$C_{34}H_{24}O_8N_4$ 1-Oxo-3-isopropyl-1,2,3,4-tetrahydro-acridin (A. Sonn u. H. Schreiber) **155**, 75.

— 34 IV —

$C_{34}H_{24}O_2N_2Cu$ β-Oxy-α-naphtaldehyd-anil-kupfer (P. Pfeiffer u. H. Krebs) **155**, 107.
Salicylaldehyd-α-naphthylimin-kupfer (P. Pfeiffer u. H. Krebs) **155**, 92.

C_{36}-Gruppe

$C_{36}H_{34}Br_2$ 1,8-Di-p-brombenzyl-dioxy-diphenylmenthan (A. Zinke u. H. Hönel) **156**, 102.

$C_{36}H_{36}O_4$ 1,8-Dibenzoyl-dioxy-diphenylmenthan (A. Zinke u. H. Hönel) **156**, 101.

— 36 III —

$C_{36}H_{30}ON_2$ 2-(p-Dimethylaminophenyl)-3,4,5,6-tetraphenyl-isoxazin (W. Dilthey u. Mitarb.) **156**, 31.

C_{38}-Gruppe

$C_{38}H_{16}O_6N_6$ 1-(2,3-Benz-anthrachinonylen-1,4)-di(lin-naphtho-triazol-chinon-8,9) Waldmann u. Hindenburg) **156**, 166.

$C_{38}H_{20}O_2N_2$ 1,2-Phthaloyl-4,5,8,9-di(naphtho-1′2′(2′,1′))-N,N-dihydro-3,10-diaza-pyren (Waldmann u. Hindenburg) **156**, 165.
1,2-Phthaloyl-4,5,8,9-di(naphtho-2′,3′)-N,N-dihydro-3,10-diaza-pyren (Waldmann u. Hindenburg) **156**, 165.

$C_{38}H_{20}O_2N_6$ 1(3).(2,3-Benz-anthrachonylen-1,4)-di-(naphtho-1′,2′:4,5-triazol) (Waldmann u. Hindenburg) **156**, 165.

C_{39}-Gruppe

$C_{39}H_{48}O_{13}$ 9-[Tetracetyl-β-glucosido]-o′-oxyphenyl-3,6-di-isopropyl-1,8-dioxo-oktahydroxanthen (A. Sonn u. H. Schreiber) **155**, 74.

C_{42}-Gruppe

$C_{42}H_{38}$ Terdibenzyl (M. Busch u. Mitarb.) **155**, 173.

— 42 IV —

$C_{42}H_{28}O_2N_2Cu$ β-Oxy-α-naphtaldehyd-α-naphtylimin-kupfer (P. Pfeiffer u. H. Krebs) **155**, 108.

C_{56}-Gruppe

$C_{56}H_{50}$ p-Quater-dibenzyl (M. Busch u. Mitarb.) **155**, 174.

C_{70}-Gruppe

$C_{70}H_{62}$ p-Quinqui-di-benzyl (M. Busch u. Mitarb.) **155**, 174.

Verantwortlich: f. d. Redaktion: Prof. Dr. H. Staudinger, Freiburg/Br.; für Anzeigen: Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B Tel. 70861. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig. — Zur Zeit gilt Preisliste 5. Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. — Printed in Germany

NEUE FOLGE · BAND 156 · HEFT 9—12 (SCHLUSS-HEFT)

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

Unter Berücksichtigung der makromolekularen Chemie
herausgegeben von
H. STAUDINGER-FREIBURG/BR.

Unter Mitwirkung von

O. DIELS-Kiel / H. VON EULER-Stockholm
F. A. HENGLEIN-Karlsruhe/B. / W. HÜCKEL-Breslau
H. MEERWEIN-Marburg / P. PFEIFFER-Bonn
B. RASSOW-Leipzig / W. RÖHRS-Berlin
R. SCHWARZ-Königsberg/Pr.
E. WALDSCHMIDT-LEITZ-Prag
E. WEITZ-Gießen

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Ausgegeben am 31. Oktober 1940